



SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO ECCLESIAE



ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN, PROF. DR. VON ZECH.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1884.

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. BEREND-KIEL, DR. BIEDERMANN-BERLIN, PROF. DR. DRECHSEL-LEIPZIG, PROF. DR. EMMERLING-KIEL, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, DR. HANTZSCH-LEIPZIG, PROF. DR. HEUMANN-ZÜRICH, PROF. DR. HOFFMANN-KIEL, PROF. DR. JACOBSEN-ROSTOCK, DR. NIETZKY-BASEL, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, PROF. DR. v. RICHTER-BRESLAU, DR. RÜGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG, PROF. DR. E. WIEDEMANN-LEIPZIG.

MIT HOLZSCHNITTEN.

ZWEITER BAND.



BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1884.

Antimon*), Sb (Stibium). Atomgewicht nach ROSE, WEBER, SCHNEIDER (2) u. COOKE (3) = 120; nach DEXTER, DUMAS u. KESSLER (4) = 122.

Das natürlich vorkommende Sulfid Sb_2S_3 war schon den alten Griechen und Römern bekannt und wurde unter dem Namen Stibium als Heilmittel und Schminke der Augenbrauen verwendet. Die Bezeichnungen Spiessglanz, Spiessglas und Antimonium sind neueren Datums und wurden von den Alchymisten gebraucht, bei deren Arbeiten jener Körper eine grosse Rolle spielte.

Das Element Antimon findet sich in der Natur auch in gediegenem Zustand, insbesondere in Böhmen und im Harz, jedoch niemals in grösserer Menge. Dagegen gehört das natürliche Sulfid, auch Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz genannt, zu den häufiger vorkommenden Mineralien und findet sich auf Erzgängen des Urgebirgs und des Uebergangsgebirges meist gemeinschaftlich mit anderen Schwefelmetallen. Mit letzteren bildet es auch bestimmte Doppelverbindungen, z. B. Kupferantimonglanz $Sb_2S_3 \cdot Cu_2S_2$, dunkles Rothgültigerz $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$. Auch in den Fahlerzen ist Antimon enthalten, jedoch häufig z. Th. durch das isomorphe Arsen vertreten.

Die Abscheidung des Antimons aus dem Grauspiessglanzerz geschieht auf den Hütten entweder durch Glühen des durch Rösten in Antimontetroxyd überführten Erzes mit Kohle und Soda (Röstarbeit), oder man zersetzt das Erz durch Schmelzen mit Eisen (der Reinheit wegen am besten Schmiedeeisen), wobei sich Schwefeleisen bildet. Der erkaltete Tiegel wird zerschlagen und der Metallregulus von dem über ihm befindlichen Schwefeleisen getrennt. Die genaue Abgrenzung des Regulus vom Schwefeleisen wird durch Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumsulfat und Kohle befördert, weil die aus Natriumsulfid und Schwefeleisen bestehende Schlacke dünnflüssiger ist als reines Schwefeleisen.

Man verwendet zweckmässig auf 100 Thle. Erz, 42 Thle. Eisen, 10 Thle. Sulfat und $2\frac{1}{2}$ Thl. Kohle und erhält ca. 65 $\frac{0}{0}$ rohes Antimonmetall, welches indess

*) 1) GMELIN-KRAUT's Handbuch. 2) SCHNEIDER, J. pr. [2] 22, pag. 131. Brochüre. Berlin 1880 bei Gutmann. 3) J. P. COOKE, Sill. Amer. J. [3] 15, pag. 41, 107. Z. anal. Ch. 17, pag. 531. Ber. 12, pag. 2123. Ber. 13, pag. 951, 1132. Ch. News. 44, pag. 245. 4) KESSLER, Ber. 12, pag. 1044. Brochüre, Bochum 1879. 5) CLARKE u. STALLO, Ber. 13, pag. 1787. 6) SABANAJEW, Z. 1871, pag. 204. 7) SCHULTZ-SELLAC, Ber. 4, pag. 13. 8) CLARKE u. STALLO, Ber. 13, pag. 1787. 9) GEUTHER, Jenaische Z. f. Nat. u. Med. 7, pag. 121. DAUBAWRA, Ann. 186, pag. 110. CONARD, Chem. Nat. 40, pag. 197. 10) DAUBRAWA, Ann. 184, pag. 118. 11) SCHNEIDER, P. 110, pag. 147. 12) TECLU, Dingl. pol. J. 236, pag. 336. 13) BUNSEN, Ann. 192, pag. 317. 14) FRESENIUS, quantit. Analyse. 15) Ann. 213, pag. 346. 16) Ber. 14, pag. 1629.

ausser durch geringe Mengen sonstiger Metalle besonders durch Eisen verunreinigt ist und dem durch Röstarbeit erhaltenen Metall nachsteht. Zur Reinigung des Rohantimons können viele Wege eingeschlagen werden, die aber meist darauf begründet sind, den Regulus mit Schwefelantimon oder Oxyden des Antimons zu schmelzen, wobei die fremden Metalle in Sulfide oder Oxyde übergeführt werden.

Nach BENSCH werden 16 Thle. des eisenhaltigen Regulus (Eisengehalt ist nöthig; event. Schwefeleisen zuzufügen) mit 1 Thl. Antimonsulfid und 2 Thln. trockner Soda eine Stunde lang im hessischen Tiegel geschmolzen, worauf man nach dem Erkalten den Regulus noch ein zweites Mal mit 1½ Thln. Soda und später noch ein drittes Mal mit 1 Thl. Soda umschmilzt.

Das Antimon besitzt starken Metallglanz und eine fast silberweisse Farbe, zeichnet sich aber vor den übrigen Metallen durch seine bedeutende Sprödigkeit aus, welche es leicht zu pulvern gestattet. Auf dem Bruch zeigt es blättrig-krystallinische Structur und lässt sich bei langsamem Erkalten des geschmolzenen Metalls in würfelähnlichen Rhomboëdern krystallisirt erhalten.

Der Schmelzpunkt des Antimons liegt bei 425°; stärker erhitzt verdampft es und bei Luftzutritt verbrennt dieser Dampf unter Ausstossung eines dichten weissen Rauches zu Oxyd. Das spec. Gew. ist zu 6,64—6,72, die spec. Wärme nach BUNSEN zwischen 0 und 100° zu 0,0495 gefunden worden. Von verdünnter und selbst concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure wird das Antimon in der Kälte nicht angegriffen, heisse Salzsäure löst es aber unter Wasserstoffentwicklung zu Antimontrichlorid und heisse concentrirte Schwefelsäure bildet weisses Antimonsulfat, während Schwefligsäuregas entweicht. Salpetersäure löst das Antimon nicht, sondern verwandelt es je nach ihrer Concentration und Temperatur in weisses Trioxyd oder Pentoxyd — ein Verhalten, welches das Antimon bei der Analyse seiner Legirungen von den anderen Metallen zu trennen erlaubt. Königswasser löst Antimon leicht zu Antimonpentachlorid und derselbe Körper entsteht unter Feuererscheinung, wenn gepulvertes Antimon in eine mit Chlor gefüllte Flasche geschüttet wird. Auch mit Brom, Jod, Phosphor und Schwefel vereinigt es sich direkt.

Explosives Antimon. Durch Electrolyse einer salzsauren Lösung von Antimontrichlorid erhält man bei Anwendung eines schwachen Stromes am negativen Pol (der aus Platin oder Kupfer bestehen kann, während der weit abstehende positive Pol aus einem Stück Antimon gebildet ist) einen silberglänzenden Ueberzug, welcher zu Centimeterdicke anwächst. Wird die glatte Oberfläche dieses Ueberzugs mit einer Feile geritzt, so zerspringt er explosionsartig unter Zischen und Ausstossung eines weissen Rauches (GORE, Ch. News 8, pag. 201). Diese eigenthümliche Modification des Antimons explodirt auch beim Erhitzen auf 200° und giebt nach BÖTTGER, J. pr. Ch. 73, pag. 484; 107, pag. 43 dabei ein Sublimat von Antimontrichlorid, von welchem das explosive Metall bis 20% enthalten kann. Die Vermuthung BÖTTGER's, das explosive Antimon enthalte Wasserstoff occludirt, bestritt F. PFEIFFER (Ann. 209, pag. 161), fand aber ebenfalls stets Antimontrichlorid in dem Metallniederschlag. Auch aus der Lösung von Antimontribromid oder -jodid wird ein explosiver Metallüberzug erhalten, welcher Bromid resp. Jodid einschliesst.

Die Sprödigkeit des Antimonmetalls verhindert seine Anwendung in der Technik in isolirtem Zustand, wohl aber dient es zur Herstellung vieler wichtiger Legirungen; so der Buchdrucklettern (4 Thle. Blei, 1 Thl. Antimon) und des Britanniametalls (85,6 Thle. Zinn, 10,4 Thle. Antimon, 3 Thle. Zink, 1 Th. Kupfer). Für bestimmte Zwecke werden auch Legirungen mit Wismuth, Blei und Kupfer verwendet, wobei der Antimongehalt dem Gemisch eine besondere Härte verleiht.

Stellt man Antimon dar durch Reduction des Brechweinsteins oder bei Gegenwart von Alkalicarbonaten und Kohle, so nimmt das Metall gleichzeitig eine nicht unbeträchtliche Menge Kalium oder Natrium auf und bildet damit Legirungen, welche sich mit Wasser zersetzen oder an der Luft von selbst zu brennen beginnen.

Chloride des Antimons.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$, auch Antimonchlorür genannt, entsteht beim Erhitzen von Antimon in einer von trocknem Chlorgas langsam durchströmten Retorte. Da sich dabei gleichzeitig Pentachlorid bildet, so ist das Produkt mit gepulvertem Antimon gemischt der Destillation zu unterwerfen. Auch beim Destilliren einer wässrigen Lösung von Antimontrichlorid erhält man, nachdem Wasser und Salzsäure entwichen sind, beim Wechseln der Vorlage, sobald die übergehenden Tropfen erstarren, reines Antimontrichlorid als Destillat.

Das lästige Stossen der Flüssigkeit wird durch ausgeschiedenes Chlorblei bewirkt, welches häufig als Verunreinigung des Antimonchlorids vorkommt. Man beseitigt das Chlorblei durch Decantation der Flüssigkeit.

Auch durch Destillation des metallischen Antimons oder des Schwefelantimons mit Quecksilberchlorid kann Antimontrichlorid gewonnen werden.

Das Trichlorid ist farblos und krystallinisch, zeigt aber butterartige Consistenz und führt deshalb auch den Namen Antimonbutter oder Spiessglanzbutter. Bei 73,2° schmilzt es und siedet bei 223° (corrigirt); sein spec. Gew. fand Kopp bei 26° zu 3,064. In kaltem Alkohol und in Schwefelkohlenstoff ist das Trichlorid unverändert löslich, Wasser zersetzt es aber sofort unter Abscheidung von sogen. Algarotpulver. Concentrirte sowie verdünnte Salzsäure lösen das Chlorid, und in einer solchen Lösung vermag selbst ein grösserer Wasserzusatz nur schwierig das Antimon zu fällen. Im Handel kommt unter dem Namen Liquor stibii chlorati eine concentrirte Lösung des Trichlorids in mit Salzsäure versetztem Wasser vor und wird zu medicinischen Zwecken, sowie zur Darstellung von Antimonpräparaten und zum Brüniren von Gewehrläufen verwendet. Diese Flüssigkeit wird durch Auflösen von natürlichem Schwefelantimon in heisser Salzsäure dargestellt. Soll ein reines Präparat erzielt werden, so ist die zuerst erhaltene Lösung durch Wasser zu fällen und das ausgewaschene Algarotpulver von Neuem in Salzsäure zu lösen.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$. Trifft feingepulvertes Antimon mit überschüssigem Chlor zusammen, so verbrennt es von selbst zu Pentachlorid. Zur Darstellung desselben in grösserer Menge erhitzt man Antimonstücke in einer von raschem Chlorstrom durchflossenen Retorte; in der Vorlage sammelt sich das Chlorid in Form einer meist durch Eisenchlorid gelb gefärbten Flüssigkeit. In reinem Zustand ist das Antimonpentachlorid völlig farblos, raucht stark an feuchter Luft und erstarrt in einer Kältemischung zu einer bei — 6° schmelzenden Masse. Bei wiederholtem Destilliren giebt die Verbindung Chlor ab und enthält nun ein wenig Trichlorid gelöst. Mit ganz wenig Wasser gemischt liefert das Chlorid eine klare Lösung, aus welcher sich beim Eindunsten Krystalle der Verbindung $SbCl_5 + 4H_2O$ absetzen; bei Zusatz einer etwas grösseren Wassermenge scheidet sich jedoch zunächst das Oxychlorid SbO_2Cl aus, welches durch Behandlung mit heissem Wasser in unlösliche Antimonsäure übergeht. Bringt man Antimonpentachlorid sofort in vieles Wasser, so findet völlige Lösung ohne Bildung eines Niederschlages statt.

Auf viele Reagentien wirkt Antimonpentachlorid chlorirend, indem es selbst

zu Trichlorid zurückgeführt wird und dient daher z. B. zur Ueberführung von Benzolderivaten in Perchlorbenzol oder Perchlordiphenyl. Die Seitenketten der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden in Form von Tetrachlorkohlenstoff abgespalten. Chloroform wird durch Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff überführt. Mit Ammoniak verbindet sich das Pentachlorid zu einem festen Körper von der Zusammensetzung $SbCl_5 \cdot 6NH_3$; mit Phosphorpentachlorid und -oxychlorid, sowie mit Schwefeltetrachlorid vereinigt es sich ebenfalls direkt; desgl. mit Acetylen und Chlorcyan.

Antimontribromid, $SbBr_3$. Brom und Antimon vereinigen sich unter Feuererscheinung aber nur in dem der Formel $SbBr_3$ entsprechenden Verhältniss; bei Ueberschuss von Brom bleibt dieses unverbunden. Auch durch Eintragen von gepulvertem Antimon in eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff und Eindunsten der Flüssigkeit wird Tribromid erhalten. Es bildet rhombische Octaëder, schmilzt bei 90°, und der Siedepunkt der geschmolzenen Masse liegt bei 275,4° (KOPP). Durch Wasser wird das Tribromid analog dem Trichlorid zersetzt.

Antimontrijodid, SbJ_3. Wird gepulvertes Antimon mit Jod gemischt, so findet von starker Erhitzung begleitete Vereinigung der beiden Elemente zu Trijodid statt. Weniger heftig ist der Verlauf der Reaction, wenn das Jod zuvor in Schwefelkohlenstoff gelöst wird. Auf erstere Art erhalten bildet das Produkt eine rothe krystallinische Masse, während aus der Schwefelkohlenstofflösung sechsseitige Krystallblättchen gewonnen werden. Das Trijodid schmilzt leicht und liefert bei stärkerem Erhitzen ein rothes Sublimat.

COOKE unterscheidet drei Modificationen: Ein in Form rother hexagonaler Krystalle auftretendes Jodid vom Schmp. 167° wird durch Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung erhalten; erhitzt man diese Krystalle jedoch vorsichtig (nicht über 114°), so bildet sich ein aus grüngelben rhombischen Krystallen bestehendes Sublimat, welches über 114° erhitzt wieder in die rothe Modification übergeht. Eine dritte, dem monoklinen System angehörende Modification entsteht beim Verdunsten einer Lösung des rothen Jodids in Schwefelkohlenstoff in direktem Sonnenlicht. Diese dritte Modification geht über 125° wieder in die hexagonale Modification über.

Das Antimontrijodid wird von den concentrirten Lösungen der Alkalijodide in der Wärme leicht aufgenommen und bildet mit diesen krystallisirbare Doppelsalze. Wasser zersetzt dieselben, ebenso wie das isolirte Antimonjodid unter Abscheidung eines gelben Oxyjodids.

Fluoride des Antimons.

Antimontrifluorid, $SbFl_3$, lässt sich in reinem Zustand durch Erhitzen eines Gemenges aus Quecksilberfluorid mit Antimon als weisses, sehr hygroskopisches Sublimat erhalten.

In rhombischen Krystallen scheidet sich das Trifluorid ab beim Verdunsten einer Lösung von Antimonoxyd in concentrirter Flusssäure. Durch Wasser wird die Lösung des Antimontrifluorids nicht gefällt; beim Eindampfen entweicht aber ein Theil des Fluorwasserstoffs und es hinterbleibt ein weisses Pulver, wahrscheinlich ein Oxyfluorid. Mit Alkalifluoriden verbindet sich das Antimontrifluorid analog dem Jodid zu Doppelfluoriden.

Antimonpentafluorid, $SbFl_5$, hinterbleibt nach MARIGNAC beim Eindampfen einer Lösung von Antimonsäure in Flusssäure als amorphe Masse, welche mit Alkalifluoriden ebenfalls Doppelsalze bildet.

Oxyde des Antimons.

Drei Oxyde sind bekannt: das Trioxyd, Sb_2O_3, das Tetroxyd, Sb_2O_4, und das Pentoxyd, Sb_2O_5.

Antimontrioxyd, Sb_2O_3, gewöhnlich Antimonoxyd (auch wohl antimonige Säure) genannt, findet sich in rhombisch und in regulär krystallisirtem Zustand in der Natur und wird dann Antimonblüthe resp. Sénarmontit genannt. Künstlich kann es durch Verbrennen des metallischen Antimons an der Luft erhalten werden, indem man das Antimon in einem grossen, schief gelegten Tiegel zum Glühen erhitzt. Der entstehende Oxydrauch verdichtet sich an den kälteren Stellen des Tiegels zu weissen Krystallnadeln. Auch durch Schmelzen des Antimons mit Salpeter und primärem (saurem) Kaliumsulfat kann Antimonoxyd erhalten werden, welches nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser als weisses Pulver zurückbleibt. Das saure Sulfat hat den Zweck, das bei der Zersetzung des Salpeters freiwerdende Kali zu neutralisiren, damit durch seine Anwesenheit nicht die Bildung von Antimonsäure begünstigt wird.

Verdünnte Salpetersäure oxydirt Antimon zu Oxyd ohne es zu lösen, conc. Säure liefert Tetroxyd und Pentoxyd. In reinem Zustand, insbesondere frei von höheren Oxydationsstufen lässt sich das Oxyd durch Behandeln des basischen Antimonsulfats oder des Algarotpulvers mit kochender sehr verdünnter Sodalösung gewinnen.

Das Antimontrioxyd wird beim Erhitzen gelb, schmilzt und sublimirt bei noch höherer Temperatur, wobei vorzugsweise prismatische, selten reguläre Krystalle auftreten. Auch das natürlich vorkommende Oxyd zeigt diese beiden Formen, und die Aehnlichkeit des Antimons mit dem Arsen wird durch diese gleichartige Dimorphie der Oxyde besonders deutlich, doch zeigt die arsenige Säure häufiger die octaëdrische Form.

Bei längerem Erhitzen an der Luft nimmt das Antimonoxyd Sauerstoff auf und geht allmählich in Tetroxyd über, weshalb das durch Verbrennen des Metalls dargestellte Oxyd stets etwas der letzteren Verbindung enthält. In Wasser ist das Trioxyd nur sehr wenig löslich, in Salzsäure, Schwefelsäure oder Weinsteinsäure löst es sich dagegen auf und bildet Salze; doch auch in Natronlauge ist es löslich und liefert ein krystallisirbares Salz $NaSbO_2$, in welchem das Antimonoxyd die Rolle einer Säure spielt.

Antimontetroxyd, Sb_2O_4, auch als antimonsaures Antimonoxyd, $SbO_2 \cdot O(SbO)$ bezeichnet, bildet sich sowohl beim Glühen der Antimonsäure oder des Pentoxyds als auch des Trioxyds; im letzteren Fall wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen.

Am zweckmässigsten stellt man das Tetroxyd dar durch Oxydiren des metallischen Antimons oder des Schwefelantimons mit rauchender Salpetersäure und starkes Glühen des zur Trockne verdampften Reactionsproduktes.

Antimontetroxyd ändert seine weisse Farbe beim Glühen in Gelb um, löst sich nicht in Wasser und wird auch von Säuren nur wenig angegriffen. In schmelzendem Kali löst es sich aber und beim Behandeln der erkalteten Masse mit kaltem Wasser bleibt ein weisses Kaliumsalz von der Formel, $K_2Sb_2O_5$, zurück, welches als unterantimonsaures Kalium bezeichnet werden kann. Seine Lösung in kochendem Wasser fällt aus den Salzlösungen vieler Schwermetalle unlösliche Hypoantimoniate. Eine Lösung des Tetroxyds in Salzsäure scheidet aus gleichzeitig zugefügtem Jodkalium Jod aus, welches durch

Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff an der diesem ertheilten violetten Farbe erkannt werden kann. Antimontrioxyd zeigt diese Reaction nicht.

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 (Antimonsäure-Anhydrid), wird durch Oxydation von gepulvertem Antimon mit rauchender Salpetersäure oder Königswasser und Eindampfen mit überschüssiger Salpetersäure als weisses Pulver erhalten, welches durch Erhitzen von der anhängenden Salpetersäure befreit werden kann; doch darf die Temperatur nicht bis zur Glühhitze steigen, da sonst unter Sauerstoffaustritt Tetroxyd gebildet wird. Die Hydrate des Pentoxyds, die eigentlichen Antimonsäuren, hinterlassen beim Erhitzen ebenfalls reines Pentoxyd.

Antimonpentoxyd ist schwach gelb gefärbt, löst sich in Salzsäure und in schmelzenden Alkalien und Alkalicarbonaten und lässt sich von Antimontrioxyd und Tetroxyd mit Hülfe einer ammoniakalischen Silbernitratlösung unterscheiden, welche beim Erwärmen mit den beiden letztgenannten Oxyden Schwärzung bewirkt, während das Pentoxyd nicht verändert wird. Gegen Salzsäure und Jodkalium verhält sich das Pentoxyd dem Tetroxyd gleich und kann durch diese Reaction also nur vom Trioxyd unterschieden werden.

Hydrate des Antimons.

Normales Antimonhydroxyd, $Sb(OH)_3$, entsteht nach F. W. Clarke und Stallo (5) durch freiwillige Zersetzung der Säure des Brechweinsteins, $C_4H_5SbO_7$, welche aus dem correspondirenden Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Bei Zersetzung des Brechweinsteins mit verdünnten Säuren scheidet es sich ebenfalls, wenn auch weniger rein, aus.

Weisses Pulver, das erst über 150° Wasser entlässt.

Das Hydroxyd, $Sb_2O(OH)_4$ oder $Sb_2O_3 \cdot 2H_2O$, ebenfalls von weisser Farbe erhält man durch Zersetzung einer Lösung von Schwefelantimon in Natronlauge mit Kupfersulfat und Fällen mit einer Säure. Dieses Hydroxyd kann auch als antimonige Säure aufgefasst werden.

Ein Hydrat des Antimontetroxyds ist nicht bekannt.

Hydrate des Pentoxyds; Antimonsäuren.

Es sind vier verschiedene Hydrate darstellbar (9).

Die monohydrische Säure, $SbO_2 \cdot OH$, bildet sich beim Erhitzen der trihydrischen Antimonsäure, $SbO(OH)_3$, auf 175°, welche selbst durch Fällung einer Antimoniatlösung durch Schwefelsäure gewonnen wird. Die Säure, $SbO_2 \cdot OH$, bildet mit Basen Salze, welche Antimoniate genannt werden. Das Antimonsäurehydrat von der Formel, $Sb_2O \cdot (OH)_8$, entsteht durch Zersetzung des Antimonpentachlorids durch Wasser. Wird dieses Hydrat bei 100° getrocknet, so geht es in die Metaantimonsäure Frémy's, $Sb_2O_7H_4$ oder $Sb_2O_3(OH)_4$ über, welche mit Alkalien die sogen. Metantimoniate bildet.

Salze des Antimons.

Oxydsalze. Wenig beständig. Beim Auflösen von Antimonoxyd in concentrirter Salpetersäure kann das Nitrat, $Sb_4N_2O_{11}$, in Gestalt weisser Krystallblättchen erhalten werden. Verdünnte Salpetersäure überführt metallisches Antimon in ein basisches Salz.

Sulfate (7). Wird eine Lösung von Antimonoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure abgedampft, so scheiden sich seideglänzende Nadeln des normalen Antimonsulfats, $Sb_2(SO_4)_3$ oder $Sb_2O_3 \cdot 3SO_3$ ab.

Das Sulfat, $Sb_2O_3 \cdot HSO_3$, erhielt Peligot durch Erhitzen von Antimon-

oxychlorid mit concentrirter Schwefelsäure und das Sulfat, $Sb_2O_3 \cdot SO_3$, aus Antimonoxyd und rauchender Schwefelsäure. Weisse Krystalle. Heisses Wasser überführt beide Sulfate in das basische Sulfat, $2Sb_2O_3 \cdot SO_3$, welches beim Kochen mit Sodalösung in Antimonoxyd übergeht.

Brechweinstein, ein Doppelsalz von weinsteinsaurem Antimonoxyd und weinsteinsaurem Kalium, $KSbC_4H_4O_7 + H_2O$, wird entweder als saures weinsaures Kalium aufgefasst, in welchem das Radical SbO die Stelle von 1 At. Kalium einnimmt, also als, $Sb{}^{O}_{K}{>}C_4H_4O_6$, oder als Derivat der antimonigen Säure, $Sb(OH)_3$, nach der Formel, $Sb{<}^{C_4H_4O_6}_{OK}$, (Clarke und Stallo) (8). Der Brechweinstein wird durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser und Krystallisation der filtrirten Flüssigkeit dargestellt. Er bildet oktaedrische Krystalle und ist das als Brechmittel gewöhnlich gebrauchte Medicament.

Reactionen der löslichen Antimonoxydsalze*).

Wasser fällt basische Salze, resp. Oxychlorid etc. Kalilauge und Kaliumcarbonat erzeugen einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Der von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat bewirkte weisse Niederschlag bleibt dagegen unlöslich in den fällenden Flüssigkeiten. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällt orangegelbes Antimontrisulfid, welches in gelbem Schwefelammonium, sowie in concentrirter Salzsäure löslich ist, von Ammoniak aber nur wenig aufgenommen wird. Aus Goldchloridlösung fällen Antimonoxydsalze metallisches Gold und ammoniakalische Silberlösung bewirkt an dem durch Wasser aus einer Oxydlösung gefällten basischen Salz Schwarzfärbung in Folge der Bildung von Silberoxydul. Antimonsäure zeigen diese letzteren Reactionen nicht.

Dem Antimonoxyd entsprechende Oxyhalogenverbindungen.
Oxychlorüre.

Antimonylchlorid, SbOCl. Antimonchlorid wird ebenso wie seine Lösung in wenig Salzsäure durch Wasser unter Abscheidung eines weissen Pulvers zersetzt, welches — wenn es bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt wird — die Formel SbOCl besitzt. Bei zu wenig Wasser enthält der Niederschlag noch unverändertes Trichlorid, welches ihm durch Aether entzogen werden kann Der Niederschlag ist amorph, wenn die Fällung durch viel Wasser erfolgte; in kleinen Rhomboëdern krystallisirt, wenn man auf 10 Thle. Antimonchlorid 17 Thle. Wasser anwendet und einige Tage stehen lässt. Durch trocknes Erhitzen zerfällt das Antimonylchlorid in Antimontrichlorid und Algarotpulver, $Sb_4O_5Cl_2$.

Mit dem Namen Algarotpulver oder pulvis Algaroti (nach dem Arzt Algarotus, der im 16. Jahrhundert in Verona lebte, so genannt) belegt man den wechselnd zusammengesetzten Niederschlag, welcher bei der Fällung einer Antimontrichloridlösung durch viel Wasser entsteht.

Beträgt die zugefügte Wassermenge auf 1 Thl. Trichlorid 5 bis 50 Thle., so sind die entsprechenden Niederschläge nach Sabanajew (6) amorph und nach der Formel $Sb_4O_5Cl_2$ zusammengesetzt. Bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit verwandelt sich aber der Niederschlag in eine aus seideglänzenden Nadeln bestehende Masse. Durch längeres Auswaschen lässt sich der Chlorgehalt ver-

*) Brechweinstein zeigt in mancher Hinsicht ein anderes Verhalten.

mindern bis schliesslich krystallinisches Antimonoxyd zurückbleibt. Sodalösung bewirkt diese Umwandlung sofort. Je nach der Concentration der Antimonlösung, der Menge anwesender freier Säure, der herrschenden Temperatur und der zugefügten Wassermenge variirt der Chlorgehalt des Produktes, weshalb dem sogen. Algarotpulver so verschiedene Formeln früher beigelegt worden sind. — Je mehr freie Säure zugegen ist, um so mehr Wasser ist zur Fällung nöthig und um so mehr Antimon bleibt in der Lösung und geht somit bei der Bereitung des Algarotpulvers verloren. Letzteres findet — wie viele andere Antimonpräparate Anwendung als Medicament.

Antimonylbromid, SbOBr, bildet sich nach COOKE durch Einwirkung von Luft und Licht auf eine Lösung von Antimontribromid in Schwefelkohlenstoff.

Braunes Pulver. Ein Oxybromid, $Sb_4O_5Br_2$, entsteht nach E. MACIVOR bei der Zersetzung von Antimontribromid durch kaltes Wasser und Extraction mit Schwefelkohlenstoff.

Antimonyljodid wird bei Zersetzung von Antimonjodid mit Wasser oder bei Zusatz von Jodkaliumlösung zu Antimontrichlorid erhalten. Beim Abdampfen scheidet sich ein gelbes krystallinisches Oxyjodid von der Formel $Sb_4O_5J_2$ ab.

Antimonylfluorid, $Sb_4O_3Fl_6$ oder $2SbFl_3 \cdot Sb_2O_3$, hinterbleibt beim Verdampfen einer wässrigen Lösung von Antimontrifluorid.

Salze der Antimonsäuren, s. unter den betr. Metallen.

Hier seien davon erwähnt:

Ammoniumantimoniat, NH_4SbO_3. Durch Auflösen von Antimonsäure in erwärmter Ammoniakflüssigkeit zu erhalten. Weisses krystallinisches Pulver.

Antimoniate vieler Schwermetalle lassen sich durch Zersetzung der löslichen Antimoniate mit den Salzlösungen der betreffenden Schwermetalle darstellen. Sie sind unlöslich oder schwer löslich in Wasser, löslich in Salzsäure. Ein Bleiantimoniat wird unter dem Namen Neapelgelb in der Malerei angewandt. Man erhält es aus Brechweinstein durch mehrstündiges Schmelzen mit dem doppelten Gewicht Bleinitrat und dem vierfachen Gewicht an Kochsalz. Die Masse wird hierauf mit Wasser behandelt.

Saures Ammoniummetantimoniat, $(NH_4)_2H_2Sb_2O_7 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, welcher durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Metantimonsäure mit Alkohol erhalten wird.

Das durch Schmelzen von Kaliumantimoniat mit der dreifachen Kalimenge und Behandlung mit Wasser erhaltene saure Kaliummetantimoniat, $K_2H_2Sb_2O_7$, dient als Reagens auf Natriumsalze, da das entsprechende Natriumsalz, $Na_2H_2Sb_2O_7$, in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

Oxychloride, welche dem Pentoxyd entsprechen.

Antimonoxytrichlorid, $SbOCl_3$. Diese dem Phosphoroxychlorid correspondirende Verbindung entsteht (10) bei der Zersetzung des Antimonpentachlorids mit der berechneten Menge eiskalten Wassers nach der Gleichung $SbCl_5 + H_2O = 2HCl + SbOCl_3$. Krystallinische, gelblichweisse Masse, welche durch Wasser und durch Alkohol zersetzt wird.

Sulfide des Antimons.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3. Das gewöhnlichste, sehr verbreitete Antimonerz, der sogen. Antimonglanz, auch Grauspiessglanzerz und Stibnit genannt, besteht aus diesem Sulfid. Es bildet schwarzgraue prismatische Krystalle, welche spröde

und leicht schmelzbar sind. Spec. Gew. = 4,62. In Gestalt eines orangerothen, amorphen Pulvers wird das Antimontrisulfid durch Fällen einer Trichloridlösung oder einer mit Salzsäure vermischten Brechweinsteinlösung durch Schwefelwasserstoff erhalten. Dieses rothe Sulfid enthält jedoch Wasser gebunden, welches erst bei 200° völlig austritt, wobei schwarzes Sulfid zurückbleibt. Beim Eingiessen von geschmolzenem Antimonglanz in kaltes Wasser bildet sich eine amorphe graue Masse, die aber in dünnen Schichten roth durchscheint und beim Zerreiben ein rothbraunes Pulver liefert. — Durch Wasserstoff wird das Trisulfid zu Antimon reducirt.

Durch Auflösen von gepulvertem Antimonglanz in Laugen oder Alkalicarbonatlösungen und Fällen mit einer Säure wird ein rothbraunes Pulver erhalten, welches unter dem Namen Kermes als Medicament noch in diesem Jahrhundert eine sehr wichtige Rolle spielte. Ueber die Zusammensetzung des Körpers erhob sich ein längerer Streit zwischen den untersuchenden Chemikern bis endlich ROSE und FUCHS nachwiesen, dass der Kermes ein amorphes Trisulfid ist, welches je nach den besonderen Verhältnissen bei seiner Bereitung in der Regel mehr oder weniger Antimontrioxyd enthält, das jedoch durch Weinsäure ausgezogen werden kann.

Mit den Sulfiden der Alkalimetalle vereinigt sich das Antimontrisulfid zu Sulfosalzen, den sogen. Thioantimoniten.

Durch Zusammenschmelzen des Trisulfids mit Schwefelalkalien werden braune Massen, sogen. Antimonschwefellebern erhalten, welche in Wasser löslich sind und durch Säuren unter Abscheidung von Trisulfid zersetzt werden. Auch durch Erwärmen des Letzteren mit der Lösung alkalischer Sulfide entstehen diese Verbindungen, welche mit Antimoniten gemengt auch beim Auflösen von Antimontrisulfid in alkalischen Laugen oder Carbonatlaugen erhalten werden. Der Prozess verläuft nach der Gleichung, $2Sb_2S_3 + 4KOH = 3KSbS_2 + KSbO_2 + 2H_2O$. Bei Zusatz einer Säure fällt aus solcher Lösung ein Gemisch von Antimontrisulfid mit Oxyd nieder, welches den Kermes bildet.

Das Trisulfid verbrennt für sich schwierig an der Luft, leicht aber, wenn es mit Salpeter oder Kaliumchlorat gemischt ist. Die entstehende Flamme ist weiss und vom lebhaftesten Glanz, weshalb derartige Gemische in der Feuerwerkerei zur Herstellung bengalischen Weissfeuers Anwendung finden. Ein Salz für Weissfeuer besteht z. B. aus 48 Thln. Salpeter, 13¼ Thln. Schwefelblumen und 7¼ Thln. natürlichem Schwefelantimon. Ausserdem dient das Trisulfid zur Fabrikation der an den sogen. schwedischen Zündhölzern befindlichen Zündmasse, welche sich an einer mit amorphem Phosphor bestrichenen Reibfläche entflammen und fand ausgedehnte Anwendung zur Herstellung der Zündpillen in dem DREYSE'schen Zündnadelgewehre. —

Antimonzinnober, eine schöne rothe Farbe, wird beim Erwärmen einer Lösung von Antimonchlorid oder Brechweinstein mit unterschwefligsaurem Natrium, $Na_2S_2O_3$, erhalten. Zunächst bildet sich hierbei ein gelber Niederschlag, dessen Farbe aber bald durch Orange in Roth übergeht. Bei zu langem Erwärmen wird die Farbe braun.

Nach älteren Untersuchungen ist der Antimonzinnober ein Oxysulfid, TECLU (12) fand aber neuerdings, dass das nach verschiedenen Methoden dargestellte Produkt nach der Formel Sb_2S_3 zusammengesetzt und also eine besondere Modification des Trisulfids ist.

Zur Darstellung wird nach BÖTTGER 1 Thl. einer Lösung von Antimontrichlorid von 1,35 spec. Gew. mit einer Lösung von 1½ Thl. unterschwefligsaurem Natrium in 3 Thln. Wasser langsam erhitzt, bis sich kein neuer Niederschlag mehr bildet. Die erhaltene Farbsubstanz ist zunächst mit verdünnter Essigsäure und erst dann mit Wasser auszuwaschen, um die Fällung von Algarotpulver zu vermeiden. — Nach R. WAGNER's Vorschrift werden 4 Th. Brechweinstein mit 3 Thln. Weinsäure in 16—20 Thln. Wasser gelöst, auf 60—70° erwärmt und dann mit kaltgesättigter Hyposulfitlösung bis auf 90° erhitzt. — Zur Erzielung einer reinen Farbe ist es durchaus nöthig, dass das verwendete Antimonpräparat keine Spur von Blei oder Kupfer enthält, weshalb das Antimontrichlorid vor der Verwendung destillirt oder aus gut ausgewaschenem Algarotpulver bereitet sein muss.

Der Antimonzinnober giebt mit Oelen angerieben eine sehr haltbare, lebhaft rothe Farbe, welche nur durch alkalische Substanzen leicht zerstört wird, aber gegen das Licht unempfindlich ist und in dieser Beziehung dem Quecksilberzinnober überlegen erscheint.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5, auch Goldschwefel genannt, wird vielfach als Heilmittel benutzt und aus dem Natriumthioantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, welches nach seinem Entdecker gewöhnlich den Namen SCHLIPPE'sches Salz führt, durch Zersetzung mit Säuren gewonnen.

Das genannte Sulfosalz lässt sich auf trocknem und auf nassem Wege darstellen.

Bei Anwendung des trocknen Verfahrens werden 16 Thle. wasserfreies Natriumsulfat mit 13 Thln. Antimontrisulfid und 5 Thln. Holzkohle in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen; die wässrige Lösung der Schmelze ist dann mit 2,5 Thln. Schwefel zu kochen, um das Trisulfid in Pentasulfid zu überführen. Auf nassem Wege erhält man dasselbe Produkt durch längeres Kochen von Natronlauge mit Schwefel und Antimontrisulfid. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich das SCHLIPPE'sche Salz in schwach gelblich gefärbten, sehr grossen Tetraëdern aus.

Wird seine Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, so fällt das Antimonpentasulfid als orangegelbes Pulver nieder. Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu in Wasser suspendirter Antimonsäure oder zu einer Lösung von Antimonpentachlorid in angesäuertem Wasser wird Antimonpentasulfid erhalten.

Das Pentasulfid ist in heisser concentrirter Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff löslich; die Flüssigkeit enthält dann Antimontrichlorid. Auch in alkalischen Laugen, Alkalicarbonatlösung, sowie in Lösungen der Alkalisulfide und des Schwefelammoniums ist das Pentasulfid löslich und zerfällt beim Erhitzen in Trisulfid und Schwefel. Ausser als Heilmittel findet es Anwendung zum Rothfärben von Kautschukwaaren.

Thioantimoniate.

Von den Sulfosalzen, welche das Antimonpentasulfid bildet, ist die Natriumverbindung, das erwähnte in grossen Tetraëdern krystallisirende SCHLIPPE'sche Salz, $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, das wichtigste. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt. Beim Aufbewahren an der Luft überziehen sich die Krystalle mit einem braunen, kermesartigen Ueberzug und werden schliesslich ganz zersetzt. Uebergiessen der Krystalle mit Natronlauge oder Alkohol schützt sie auf längere Zeit vor der Zersetzung.

Das analog zusammengesetzte Kaliumthioantimoniat wird auf ähnliche Weise gewonnen. Das Baryumsalz, $Ba_3(SbS_4)_2 + 6H_2O$, scheidet sich bei Zusatz von Alkohol zur Lösung des Goldschwefels in Baryumsulfidlösung in Krystallnadeln ab. — Mit den Lösungen vieler Schwermetallsalze liefern die Alkalithioantimoniate gefärbte Niederschläge.

Antimonoxysulfid, Sb_2OS_2, bleibt beim Kochen von Antimonsulfojodid, SbSJ, mit Wasser und Zinkoxyd und Behandeln der Niederschläge mit Salzsäure als rothbraunes Pulver zurück. Als Rothspiessglanzerz findet sich diese Verbindung in der Natur.

Antimonsulfochlorid, $SbCl_3S$, entsteht beim Auflösen von Antimontrisulfid in siedendem Antimonpentachlorid, sowie bei langsamem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in dieses Chlorid. Bei letzterem Verfahren wird eine weisse krystallinische Masse von der Formel $SbSCl_3$ erhalten. Auch beim Vermischen von Antimonpentachlorid mit Schwefelkohlenstoff unter guter Abkühlung bildet es sich (BERTRAUD u. FINOT, Bull. soc. 34, pag. 201).

Antimonsulfojodid, SbSJ, bildet sich beim Auflösen von gepulvertem Antimontrisulfid in geschmolzenem Antimonjodid und wird durch Ausgiessen der erstarrten Masse mit verdünnter Salzsäure, welche das überschüssige Jodid auflöst, rein erhalten.

Selenide des Antimons.

Antimontriselenid, Sb_2Se_3. Graue Masse, welche beim Zusammenschmelzen der Bestandtheile und durch Fällen einer Brechweinsteinlösung mit Selenwasserstoff gebildet wird.

Antimonpentaselenid, Sb_2Se_5. Braunes Pulver. Wird durch Fällen des dem SCHLIPPE'schen Salz analogen und isomorphen Natriumselenantimoniats mit einer Säure gewonnen.

Telluride, SbTe und Sb_2Te_3. Graue, resp. zinnweisse, metallglänzende Massen. Durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile darstellbar.

Phosphide und Arsenide des Antimons lassen sich in analoger Weise gewinnen.

Antimonwasserstoff, SbH_3.

Wird die Lösung einer Sauersoff- oder Haloidverbindung des Antimons in einen mit Zink und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gefüllten Wasserstoffentwicklungsapparat gebracht, so mischt sich dem Wasserstoff sofort Antimonwasserstoff bei. Die Analogie, welche Letzterer mit dem Arsenwasserstoff hinsichtlich dieser Bildungsweise zeigt, wird noch erweitert durch die ganz ähnlichen Reactionen beider Gase.

Das aus dem Apparat austretende Gasgemisch wird reicher an Antimonwasserstoff, wenn man 3 Thle. Zink mit 2 Thlen. Antimon legirt hatte und dann die Säure zufügt, doch ist es nicht möglich ein einigermaassen reines Antimonwasserstoffgas auf diese Weise zu erhalten. Reicher ist das bei Zersetzung von Antimontrichloridlösung durch Natriumamalgam entwickelte, sowie das beim Zutropfen einer conc., salzsauren Antimontrichloridlösung zu granulirtem Zink freiwerdende Gas, doch enthält dasselbe immerhin höchstens 4% SbH_3.

Antimonwasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas und verbrennt mit fahler, weisser Flamme, welche einen aus Antimonoxyd bestehenden weissen Rauch ausstösst. Eine in die Flamme gehaltene kalte Porzellanschale überzieht sich mit Antimonflecken, welche den Arsenflecken sehr ähnlich, aber schwärzer sind. Auch beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre zerfällt das Gas unter Abscheidung eines Antimonspiegels, der theils silberglänzend, theils sammetschwarz erscheint und sich von dem mehr bräunlich gefärbten Arsenspiegel durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Chlorkalklösung und durch seine geringere Flüchtigkeit beim Erhitzen auszeichnet. — Aus Silbernitrat fällt das Antimonwasserstoffgas einen schwarzen Niederschlag, welcher ein Gemenge von Antimon-

silber, $SbAg_3$, mit metallischem Silber ist. Mit Schwefel oder Schwefelwasserstoff in Berührung liefert das Antimonwasserstoffgas im Sonnenlicht orangerothes Antimontrisulfid und wird auch durch die Halogene unter Bildung der entsprechenden Antimonverbindungen zersetzt.

Ein fester Antimonwasserstoff ist noch nicht in reinem Zustand erhalten worden, obwohl einige Beobachtungen seine Existenz wahrscheinlich machen.

Quantitative Bestimmung des Antimons.

Zur Bestimmung des Antimons ist zunächst eine lösliche Verbindung herzustellen, was durch Behandlung mit Salzsäure oder Königswasser gelingt. Da beim Eindampfen einer solchen Chloridlösung ein Verlust an Antimon durch Verflüchtigung stattfindet, so darf das etwa nöthige Concentriren nur nach Uebersättigung mit Alkali geschehen, welches später wieder durch Salzsäure verdrängt wird. Gewöhnlich fällt man zuerst das Antimon aus der mit Weinsteinsäure versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff als Trisulfid, filtrirt dasselbe ab und oxydirt nach dem Auswaschen und Trocknen mit rauchender Salpetersäure in einem gewogenen Porzellantiegel. Durch weiteres Erhitzen wird die Salpetersäure und die gebildete Schwefelsäure verjagt und schliesslich die zurückbleibende Antimonsäure durch Glühen in das constantere Antimontetroxyd, Sb_2O_4, übergeführt, dessen Gewicht zu bestimmen ist.

Auf maassanalytische Weise lässt sich das Antimon, wenn es als Trioxyd vorliegt, mit Hülfe titrirter Jodlösung bestimmen. Das Oxyd ist zunächst in Weinsäure zu lösen, dann mit Natriumcarbonat zu neutralisiren und mit kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung zu vermischen. Nach Zusatz einiger Tropfen Stärkekleisterlösung wird mit Jodlösung bis gerade zum Eintritt einer blauen Färbung titrirt. Dass die blaue Farbe bald verschwindet, darf nicht zu weiterem Zusatz verleiten.

Da Antimonsäure aus Jodkalium Jod ausscheidet und Antimonoxyd entsteht, so kann auch das Antimon durch volumetrische Bestimmung des abgeschiedenen Jods bestimmt werden. Insbesondere eignet sich diese Methode für Legirungen, welche Zinn und Antimon enthalten (WELLER) (15).

Die electrolytische Bestimmung des Antimons lässt sich in der Lösung des Sulfids im Schwefelammonium leicht und genau ausführen (CLASSEN u. VON REIS) (16).

Auch ist empfohlen worden, das Antimontrisulfid dadurch zu bestimmen, dass man den aus ihm durch Kochen mit Salzsäure austreibbaren Schwefelwasserstoff bestimmt und die Menge des vorhandenen Antimons darnach berechnet.

Ueber die Trennung des Antimons vom Arsen s. Arsen. HEUMANN.

Aromatische Säuren. Als aromatische Säuren bezeichnet man die Carboxylhaltigen Derivate des Benzols, also diejenigen Substanzen, welche zugleich einen oder mehrere Benzolreste und eine oder mehrere Carboxylgruppen enthalten. Die letzteren Gruppen bedingen den Säurecharakter der Verbindungen und bestimmen durch ihre Anzahl die Basicität der betreffenden Säure.

Da ein Kohlenstoffatom des Benzolrings nicht gleichzeitig einer Carboxylgruppe angehören kann, so enthält die einfachste aller aromatischen Säuren sieben Kohlenstoffatome. Es ist dies die Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$. Diese Benzoësäure kann aufgefasst werden als Monocarboxylderivat des Benzols, d. h. als Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Gruppe CO_2H vertreten ist, oder als ein Phenylderivat der Ameisensäure, d. h. als Ameisensäure, in

welcher das direkt an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch den Benzolrest C_6H_5, die Phenylgruppe, ersetzt worden ist. In derselben Weise lassen sich ganz allgemein die aromatischen Säuren ableiten, einerseits von dem Benzol oder seinen Homologen durch Vertretung von Wasserstoff durch Carboxyl, andrerseits von den Säuren der nicht aromatischen Reihen durch Vertretung von Wasserstoff durch Reste des Benzols oder seiner Homologen.

Die letztere Betrachtungsweise ist für die Nomenclatur der aromatischen Säuren vielfach verwerthet: $C_6H_5 \cdot CO_2H$ = Phenylameisensäure (Benzoësäure), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ = Phenylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ = Phenylpropionsäure.

In den hier genannten Säuren kehrt die Homologie derjenigen nicht aromatischen Säuren wieder, auf welche jene bezogen werden. Diese Homologie entspricht derjenigen, welche auch bei den Benzolkohlenwasserstoffen durch Verlängerung der einzelnen Seitenketten hervorgebracht wird: $C_6H_5 \cdot CH_3$ = Methylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ = Aethylbenzol u. s. w.

In gleicher Weise muss eine anderweitige Homologie der aromatischen Säuren derjenigen entsprechen, welche bei den Benzolkohlenwasserstoffen die Vermehrung der Seitenketten hervorruft:

$C_6H_5 \cdot CH_3$	Methylbenzol,	$C_6H_5 \cdot CO_2H$	Benzoësäure,
$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	Dimethylbenzol,	$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$	Toluylsäure,
$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	Trimethylbenzol,	$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$	Xylylsäure.

Aus dieser zweifachen Art der Homologie bei den aromatischen Säuren ergiebt sich ohne Weiteres eine erste Art der bei ihnen vorkommenden Isomerien: Eine aromatische Säure, die sich von einer niedrigeren durch Verlängerung einer Seitenkette um die Differenz $(CH_2)_x$ ableitet, muss isomer sein mit einer solchen, welche aus jener niedrigeren Säure durch Vermehrung der Seitenketten um denselben Betrag, z. B. durch Eintritt von x Methylgruppen, entstanden gedacht werden kann:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Phenylessigsäure) ist isomer mit $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$ (Toluylsäure), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Phenylpropionsäure) isomer mit $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$ (Xylylsäure).

Eine zweite Ursache von Isomerien ist die verschiedene Stellung des Phenyls an dem Rest derjenigen nicht aromatischen Säure, als deren Phenylderivate die betreffenden aromatischen Säuren zu betrachten sind. Die dadurch bedingten Isomerien entsprechen durchaus den Isomerien der einfacheren Substitutionsderivate jener nicht phenylirten Säuren: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Phenylpropionsäure) ist isomer mit $C_6H_5 \cdot CH \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$ (Isophenylpropionsäure), wie die β-Chlorpropionsäure $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit der α-Chlorpropionsäure $CHCl \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$.

Diesen Isomerien schliessen sich diejenigen an, in welchen nur die schon bei den betreffenden nicht aromatischen Säuren vorkommenden Constitutionsverschiedenheiten wiederkehren. Die Möglichkeit solcher Isomerien beginnt natürlich erst mit dem Auftreten von 4 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette:

Die Phenylbuttersäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ist in dieser Weise

isomer mit der Phenylisobuttersäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, wie die Buttersäure selber, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit der Isobuttersäure, $CH_3 \cdot CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$.

Endlich ist bei aromatischen Säuren, in welchen mehr als ein Wasserstoffatom des Benzolrings ersetzt worden ist, die verschiedene relative Stellung dieser ersetzten Wasserstoffatome die Ursache sehr zahlreicher Isomerien. Diese entsprechen durchaus den Ortsisomerien, welche überhaupt bei den Di- bis Hexaderivaten des Benzols wiederkehren (vergl. unter aromatischen Verbindungen):

CH_3 / CO_2H (ortho)	CH_3 / CO_2H (meta)	CH_3 / CO_2H (para)
Ortholuylsäure.	Metatoluylsäure.	Paratoluylsäure.
CO_2H / CO_2H (ortho)	CO_2H / CO_2H (meta)	CO_2H / CO_2H (para)
Phtalsäure.	Isophtalsäure.	Terephtalsäure.

Vorkommen. Einige aromatische Säuren treten fertig in der Natur auf, und zwar theils in freiem Zustande, theils in Form von Salzen, zusammengesetzten Aethern oder entfernteren Derivaten. Im freien Zustande ist z. B. die Benzoësäure im Benzoëharz und anderen Harzen und Balsamen enthalten, freie Zimmtsäure im Storax, im Perubalsam und in gewissen Benzoësorten. Aether der Benzoësäure kommen im Perubalsam und im Oel der Blüthen von *Unona odoratissima* vor, ein Aether der Zimmtsäure im Storax, ihr Aldehyd im Zimmtöl. Verschiedene Wurzeln und Kräuter enthalten geringe Mengen von benzoësauren Salzen. Im Harn der pflanzenfressenden Säugethiere kommt als normaler Bestandtheil ein Derivat der Benzoësäure, die Hippursäure (Benzoylglycocoll), zuweilen auch die Benzoësäure selber vor. Das Nitril der Phenylessigsäure ist im ätherischen Oel von *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum*, das Nitril der Phenylpropionsäure in demjenigen von *Nasturtium officinale* enthalten. Ziemlich zahlreich treten endlich im Benzolkern hydroxylirte aromatische Säuren, sogen. Phenolsäuren und Derivate derselben im Pflanzenreich auf.

Von künstlichen Bildungsweisen der aromatischen Säuren sind die folgenden von allgemeinerer Bedeutung:

1. Die Oxydation der Benzolkohlenwasserstoffe. Alle Homologen des Benzols können durch Oxydation in aromatische Säuren übergeführt werden. Als Seitenketten vorhandene Methylgruppen werden hierbei einfach in Carboxylgruppen übergeführt, so dass Säuren mit ebenso viel Kohlenstoffatomen entstehen, wie im Kohlenwasserstoff vorhanden waren, also aus Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, die Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot CO_2H$, aus Phenyltoluol, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, die Diphenylcarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Längere Seitenketten werden fast immer so weit zerstört, dass erst das letzte, direkt am Benzolring befindliche Kohlenstoffatom derselben die bleibende Carboxylgruppe bildet; die entstehenden Säuren enthalten also weniger Kohlenstoffatome, als die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe: Propylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, giebt Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot CO_2H$, Paradiäthylbenzol, $C_6H_4{<}^{CH_2 \cdot CH_3}_{CH_2 \cdot CH_3}$, und Paramethylpropylbenzol (Cymol),

$C_6H_4<^{CH_3}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}$, geben als entsprechende Dicarbonsäure die Terephtalsäure, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CO_2H}$.

Nur in Ausnahmefällen gelingt es, die Oxydation einer längeren Seitenkette so zu beschränken, dass die Carboxylgruppe nicht unmittelbar an den Benzolring tritt Solche Fälle liegen vor in der Oxydation des Propylisopropylbenzols, $C_6H_4<^{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}_{CH<^{CH_3}_{CH_3}}$, zur sogen. Homoterephtalsäure, $C_6H_4<^{CH_2\cdot CO_2H}_{CO_2H}$ (PATERNO u. SPICA, Ber. 1877, pag. 1746), und in derjenigen des symmetrischen Triäthylbenzols, $C_6H_3\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_3\\ -CH_2\cdot CH_3\\ \diagdown CH_2\cdot CH_3\end{matrix}$, zur Isophtalessigsäure, $C_6H_3\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ -CO_2H\\ \diagdown CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$ (FRIEDEL u. BALSOHN, Bull. soc. chim. [2] 34, pag. 635).

Beim Vorhandensein mehrerer Seitenketten in den Kohlenwasserstoffen lassen sich dieselben durch nicht zu energisch wirkende Oxydationsmittel successive oxydiren, so dass zunächst einbasische, dann zweibasische und eventuell mehrbasische aromatische Säuren erhalten werden. So giebt das Mesitylen, als ein Trimethylbenzol, $C_6H_3\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$, zunächst Mesitylensäure, $C_6H_3\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$, dann Uvitinsäure, $C_6H_3\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ -CO_2H\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$, und endlich Trimesinsäure, $C_6H_3\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ -CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, das Diäthylbenzol, $C_6H_4<^{C_2H_5}_{C_2H_5}$, zunächst Aethylbenzoësäure, $C_6H_4<^{C_2H_5}_{CO_2H}$, dann Terephtalsäure, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CO_2H}$.

Von gleichzeitig vorhandenen Seitenketten verschiedener Länge verfallen die längeren zuerst der Oxydation: Cymol, $C_6H_4<^{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}_{CH_3}$, liefert Paratoluylsäure, $C_6H_4<^{CH_3}_{CO_2H}$, dann Terephtalsäure, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CO_2H}$.

Von Seitenketten mit gleich viel Kohlenstoffatomen aber von verschiedener Constitution werden anscheinend allgemein die verzweigteren leichter angegriffen, als diejenigen mit normaler Bindung, welche kein Kohlenstoffatom an weniger als zwei Wasserstoffatome gebunden enthalten. Das p. Propylisopropylbenzol, $C_6H_4<^{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}_{CH<^{CH_3}_{CH_3}}$, liefert als erstes Oxydationsprodukt Propylbenzoësäure, $C_6H_4<^{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}_{CO_2H}$.

Die Basicität der als Endprodukte entstehenden Säuren zeigt in allen Fällen die Zahl der im Kohlenwasserstoff vorhanden gewesenen Seitenketten an.

Die Halogen- und Nitrosubstitutionsprodukte der dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, sowie die Sulfosäuren der letzteren lassen sich im Allgemeinen durch passend gewählte Oxydationsmittel in ähnlicher Weise oxydiren, wie die Kohlenwasserstoffe selber. Die drei Nitrotoluole, $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_3}$, liefern z. B. die entsprechenden drei Nitrobenzoësäuren, $C_6H_4<^{NO_2}_{CO_2H}$.

Als Oxydationsmittel benutzt man zur Darstellung der aromatischen Säuren entweder verdünnte Salpetersäure, oder Chromsäure, oder Kaliumpermanganat.

Die Wahl unter diesen Oxydationsmitteln hat sich nach der Natur des Kohlenwasserstoffs und ausserdem danach zu richten, wie weit man ihn zu oxydiren beabsichtigt. In ersterer Beziehung ist zu berücksichtigen, dass Kohlenwasserstoffe mit in Orthostellung zu einander befindlichen Seitenketten nicht die Anwendung der Chromsäure erlauben, weil sie durch diese vollständig verbrannt zu werden pflegen. Das Ortho-Dimethylbenzol (Orthoxylol) z. B. lässt sich nicht durch Chromsäure zu Phtalsäure oxydiren, sondern wird durch diese völlig zerstört. Bei solchen Kohlenwasserstoffen lässt sich hingegen verdünnte Salpetersäure oder übermangansaures Kalium anwenden.

Die Anwendung der verdünnten Salpetersäure führt bei Kohlenwasserstoffen mit mehreren Seitenketten vorwiegend zur Bildung einbasischer Säuren und ist daher zur Darstellung der letzteren gewöhnlich in erster Linie zu empfehlen, wenn auch keineswegs die oxydirende Wirkung der Salpetersäure mit der Bildung jener einbasischen Säuren ihre definitive Grenze erreicht.

Da stärkere Salpetersäure wesentlich nitrirend wirken würde, wendet man nur etwa 10—15procentige Säure an. Diese muss anhaltend mit dem Kohlenwasserstoff am Rückflusskühler gekocht werden. Wenn die Siedhitze nicht erreicht werden soll, darf der Kohlenwasserstoff nur in sehr dünner Schicht die möglichst grosse Oberfläche der verdünnten Salpetersäure bedecken.

Auch bei der angegebenen Verdünnung ist eine Nitrirung nicht ganz zu vermeiden, so dass die entstandenen Säuren von Nitrosäuren befreit werden müssen. Es geschieht dies dadurch, dass man die rohe Säure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung oder mit Zinn und Salzsäure erhitzt und die unangegriffene Säure, resp. das Gemenge verschiedener einbasischer Säuren, im Wasserdampfstrom abdestillirt. Die aus den Nitrosäuren entstandenen Amidosäuren bleiben an Salzsäure gebunden im Rückstand, zusammen mit den eventuell als Nebenprodukt gebildeten mehrbasischen Säuren.

Bei der Oxydation durch Chromsäure wendet man eine Lösung der reinen Säure, oder gewöhnlicher ein Gemisch von dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure an (etwa 2 Thle. Dichromat, 3 Thle. Schwefelsäure und 5 Thle. Wasser) und zwar 1 Mol. Dichromat auf jede zu oxydirende Methylgruppe. Auch hier muss anhaltend gekocht werden. Das Verfahren eignet sich vorzugsweise für die Fälle, wo nur eine Seitenkette im Kohlenwasserstoff vorhanden ist, oder wo bei mehreren vorhandenen Seitenketten (soweit hier nach dem oben Gesagten Chromsäure überhaupt anwendbar ist) mehrere dieser Seitenketten oxydirt werden sollen.

Die Oxydation durch Kaliumpermanganat hat vor der Anwendung der Salpetersäure den Vorzug, dass keine Nebenprodukte, wie dort die Nitroverbindungen entstehen; gegen die Anwendung der Chromsäure bietet sie den Vortheil, dass bei Anwendung berechneter Mengen des Oxydationsmittels in passenden Verdünnungsgraden und durch Einhalten bestimmter Temperaturen es leichter ist, die Oxydation auch beim Vorhandensein mehrerer Seitenketten wesentlich auf die Bildung der gewünschten Produkte zu beschränken. Selbst ziemlich verdünnte neutrale Lösungen des Permanganats wirken in der Kälte oder in mässiger Wärme noch auf die Kohlenwasserstoffe ein, doch ist, wenn man unter Siedhitze operiren muss, beständiges oder sehr häufiges Schütteln durchaus erforderlich. Auch Orthoderivate des Benzols, wie Orthoxylol, werden

durch Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung normal oxydirt, ohne wie durch die Chromsäure verbrannt zu werden.

Wo es sich um die Oxydation kohlenstoffarmer aromatischer Säuren zu mehrbasischen handelt, ist die Anwendung des Permanganats in schwach alkalischer Lösung unbedingt jeder anderen Methode vorzuziehen.

Bei allen Oxydationsmitteln ist es ein wesentliches Hinderniss für die stufenweise Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit mehreren Seitenketten, dass die Kohlenwasserstoffe sich mit dem wässrigen Oxydationsmittel nicht mischen, während die bereits entstandenen Säuren sich diesem in gelöster Form darbieten und deshalb leicht weiter angegriffen werden. Um dieses Hinderniss zu umgehen ist es in vielen Fällen vortheilhaft, die Kohlenwasserstoffe zunächst in die Amide ihrer Sulfosäuren überzuführen, diese in schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bis zu dem gewünschten Grade zu oxydiren und aus den entstandenen Sulfaminsäuren durch Ueberhitzen mit Salzsäure die betreffenden aromatischen Säuren abzuspalten.

2. Die Oxydation der aromatischen Alkohole und Aldehyde führt zu den aromatischen Säuren, wie diejenige des Aethylalkohols und des Acetaldehyds zur Essigsäure. Sie findet häufig schon freiwillig an der Luft statt. Als Oxydationsmittel eignet sich besonders das Kaliumpermanganat oder geschmolzenes Kaliumhydroxyd, zu welchem der Alkohol oder der Aldehyd allmählich hinzugefügt wird. Man ist indess selten in der Lage, diese Verbindungen als Ausgangsmaterial für die praktische Gewinnung der aromatischen Säuren zu benutzen.

$$\underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5 \cdot CH_2OH} + O_2 = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5 \cdot CO_2H} + H_2O$$

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CHO} + O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5 \cdot CO_2H}$$

3. Die Zersetzung der Nitrile mit Alkalien oder Säuren:

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5 \cdot CN} + 2H_2O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5 \cdot CO_2H} + NH_3$$

$$\underset{\text{Benzylcyanid}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN} + 2H_2O = \underset{\text{Phenylessigsäure.}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H} + NH_3$$

Man bewerkstelligt die Zersetzung durch Kochen der Nitrile mit concentrirter alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler, oder wo dieses Verfahren nicht genügt, durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200°.

Diese auch in der Reihe der Fettsäuren allgemein anwendbare Reaction gestattet die Darstellung der aromatischen Säuren

a) aus den Sulfosäuren der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Benzolkohlenwasserstoffe, insofern die Alkalisalze jener Säuren beim Erhitzen mit Cyankalium (V. Merz, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 33) oder Blutlaugensalz (Witt, Ber. 1873, pag. 448) die Nitrile liefern:

$$\underset{\text{Toluolsulfosaures Kalium}}{C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_3K \end{cases}} + CNK = SO_3K_2 + \underset{\text{Tolunitril.}}{C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CN \end{cases}}$$

b) Aus den in der Seitenkette halogensubstituirten Benzolkohlenwasserstoffen von nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt durch Erhitzen mit alkoholischer Lösung von Cyankalium (Cannizzaro, Ann. 96, pag. 247):

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CH_2Cl} + CNK = \underset{\text{Benzylcyanid (Phenylessigsäurenitril).}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN} + KCl$$

c) Aus den Halogennitroderivaten der Benzolkohlenwasserstoffe. Am Benzol-

kern selbst halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe zersetzen sich mit Cyankalium oder Blutlaugensalz erst in sehr hoher Temperatur und auch dann nur sehr unvollständig. Wenn aber ausser dem Halogen, und zwar in der Para- oder der Metastellung zu demselben, auch die Nitrogruppe am Benzolring vorhanden ist, so wird diese Nitrogruppe durch die CN-Gruppe verdrängt, wenn man solche Benzolderivate mit Cyankalium in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Man gelangt also zu den Nitrilen halogensubstituirter aromatischer Säuren. Die CN-Gruppe nimmt aber in diesen nicht dieselbe Stellung ein, welche die Nitrogruppe inne hatte, sondern eine derselben benachbarte (v. RICHTER, Ber. 1871, pag. 21; 1875, pag. 1418).

$$C_6H_4{<}^{Br}_{NO_2} + CNK = C_6H_4{<}^{Br}_{CN} + NO_2K$$

Parabromnitrobenzol — Metabrombenzonitril.

d) Aus den Amidoderivaten der Benzolkohlenwasserstoffe von nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt. Diese Aniline werden durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in Sulfocarbanilide (Schwefelharnstoffe) und diese durch Kochen mit rauchender Salzsäure in die Sulfocarbanile (Senföle) übergeführt, welche dann durch Erhitzen mit Kupferpulver entschwefelt und dadurch in die Nitrile verwandelt werden (WEITH, Ber. 1873, pag. 419). Es führt so z. B. die folgende Reihe von Reactionen von den Toluidinen zu den Nitrilen der entsprechenden Toluylsäuren:

$$2C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2} + CS_2 = CS{<}^{NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3} + H_2S$$

Toluidin — Ditolylschwefelharnstoff.

$$CS{<}^{NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3} + HCl = C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2\cdot HCl} + C_6H_4{<}^{CH_3}_{NCS}$$

Ditolylschwefelharnstoff — Salzsaures Toluidin — Tolylsenföl.

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{NCS} + Cu_2 = Cu_2S + C_6H_4{<}^{CH_3}_{CN}$$

Tolylsenföl — Tolunitril.

Als einen zweiten Weg zur Ueberführung der Aniline in Nitrile kann man ihre Umwandlung (z. B. durch Einwirkung von Chloroform und alkoholische Kalilauge, HOFMANN, Ber. 1877, pag. 1096) in die Carbylamine benutzen, welche sich bei längerem Erhitzen über 200° in die isomeren Nitrile umsetzen:

$$C_6H_5\cdot NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_5\cdot NC + 3KCl + 3H_2O$$

Anilin — Chloroform — Phenylcarbylamin.

$$C_6H_5\cdot NC = C_6H_5\cdot CN$$

Phenylcarbylamin — Benzonitril.

4. Schmelzen der Alkalisalze von Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe mit ameisensaurem Natrium (V. MEYER, Ber. 1870, pag. 112).

$$C_6H_5\cdot SO_3K + CHO_2Na = SO_3KH + C_6H_5\cdot CO_2Na$$

Benzolschwefels. Kalium — Benzoës. Natrium.

5. Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf die bromsubstituirten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die letzteren werden mit Benzol verdünnt und während des Durchleitens der nicht getrockneten Kohlensäure unter allmählichem Eintragen des Natriums im Wasserbade erhitzt (KEKULÉ, Ann. 137, pag. 178)

$$C_6H_5Br + CO_2 + Na_2 = C_6H_5\cdot CO_2Na + NaBr$$

Monobrombenzol — Benzoës. Natrium.

$$C_6H_3{\leqslant}\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\\Br\end{smallmatrix} + CO_2 + Na_2 = C_6H_3{\leqslant}\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\\CO_2Na\end{smallmatrix} + NaBr$$

Monobromxylol — Xylylsaures Natrium.

6. Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und Behandeln mit Wasser.

Nur im direkten Sonnenlicht wirkt Chlorkohlenoxyd auf dampfförmiges Benzol ein und bildet nach der Gleichung $C_6H_6 + COCl_2 = HCl + C_6H_5 \cdot COCl$ Benzoylchlorid, welches mit Wasser Salzsäure und Benzoësäure liefert (HARNITZKY, Ann. 132, pag. 72). Leicht verläuft dieselbe Reaction schon in der Kälte oder in mässiger Wärme bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Da unter dem Einfluss des letzteren aus Benzoylchlorid und noch unverändertem Benzol Benzophenon entsteht, so hängt es von den Versuchsbedingungen ab, ob man erhebliche Mengen des Säurechlorids oder ob man als Hauptprodukt dieses Keton erhält. Die Homologen des Benzols geben dieselbe Reaction (FRIEDEL, CRAFTS und ADOR, Ber. 1877, pag. 1854; ADOR und MEYER, Ber. 1879, pag. 1968).

7. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam auf bromirte oder chlorirte Benzolkohlenwasserstoffe und Verseifung der entstandenen Aether (WURTZ, Ann. Suppl. 7, pag. 124).

$$\underset{\text{Monobrombenzol}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{Chlorkohlens. Aethyläther}}{ClCO_2 \cdot C_2H_5} + Na_2 = \underset{\text{Benzoësäure-Aethyläther.}}{C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5} + NaCl + NaBr$$

Man verwendet etwa 1 proc. Natriumamalgam und erhitzt auf 100—110°. Die Reaction ist ganz allgemein anwendbar.

8. Erhitzen der aromatischen Aldehyde mit den Chloriden, oder besser den Anhydriden der Fettsäuren, in letzterem Falle bei Gegenwart der entsprechenden trocknen Natriumsalze (BERTAGNINI, Ann. 100, pag. 125. PERKIN, Chem. soc. J. 1877, I, pag. 388). Es entstehen aromatische Säuren mit ungesättigter Seitenkette, aus denen durch nascirenden Wasserstoff (Wasser und Natriumamalgam oder Jodwasserstoff und Phosphor) auch die entsprechenden gesättigten Verbindungen erhalten werden können:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CHO} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3 \cdot COCl} = \underset{\text{Chlorid der Zimmtsäure.}}{C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot COCl} + H_2O$$

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{2C_6H_5 \cdot CHO} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} \!>\! O} = \underset{\text{Zimmtsäure.}}{2C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H} + H_2O$$

$$\underset{\substack{\text{Zimmtsäure} \\ \text{(Phenylacrylsäure)}}}{C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H} + H_2 = \underset{\substack{\text{Hydrozimmtsäure} \\ \text{(Phenylpropionsäure).}}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$$

Nach neueren Erfahrungen (OGLIALORO, Gazz. chim. ital. 8, pag. 429; 9, pag. 428, 533; 10, pag. 481, FITTIG, Ber. 1881, pag. 1826) findet übrigens die Reaction bei Anwendung von Anhydriden, wenigstens in vielen Fällen, nicht zwischen diesen Anhydriden und dem Aldehyd statt, sondern zwischen dem Aldehyd und dem zugesetzten Natriumsalz, während das Anhydrid nur als wasserentziehendes Mittel wirkt. Wird z. B. Benzaldehyd mit trocknem phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler anhaltend auf 150—160° erhitzt, so entsteht nicht Zimmtsäure, sondern Phenylzimmtsäure (OGLIALORO):

$$C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2Na = C_6H_5 \cdot CH{:}C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO_2Na \end{matrix} + H_2O.$$

Mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhitzt, giebt der Benzaldehyd ebenfalls nicht Zimmtsäure, sondern Phenylisocrotonsäure und eine Lactonsäure von der Formel $C_{11}H_{10}O_4$:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot COH} + \underset{\text{Bernsteinsäure}}{CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H} = \underset{\text{Phenylisocrotonsäure}}{C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H} + CO_2 + H_2O$$

und

$$C_6H_5\cdot COH + CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H = C_6H_5\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_2 \quad / \quad CH\cdot CO_2H + H_2O$$

(Lactonsäure $C_{11}H_{10}O_4$).

Der Mechanismus des Vorgangs bei der PERKIN'schen Synthese wird von FITTIG (vergl. auch Ann. 216, pag. 97 u. 115 u. Ber. 16, pag. 1436) so gedeutet, dass zunächst eine Condensation nach Art der WURTZ'schen Aldolbildung stattfindet, aus Benzaldehyd und essigsaurem Natrium z. B. zunächst eine Phenylmilchsäure entsteht:

$$C_6H_5\cdot CHO + CH_3\cdot CO_2H = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H,$$

aus welcher sich dann durch Wasserabspaltung die Zimmtsäure bildet:

$$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H = H_2O + C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H.$$

9. Einwirkung von Natrium auf die Benzyläther der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ (CONRAD, Ann. 193, pag. 298). Es entsteht der Benzyläther derjenigen aromatischen Säure, deren Seitenkette n + 1 Kohlenstoffatome enthält:

$$\underset{\text{Essigsäure-Benzyläther}}{2CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5} + Na = \underset{\text{Hydrozimmtsäure-Benzyläther}}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5} + \underset{\text{Essigs. Natrium.}}{CH_3\cdot CO_2Na} + H$$

Als Nebenprodukte bilden sich gewöhnlich durch weitere Einwirkung des Natriums auf diese Benzyläther ungesättigte Säuren und Benzolkohlenwasserstoffe:

$$\underset{\text{Hydrozimmtsäure-Benzyläther}}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5} + Na = \underset{\text{Zimmtsaures Natrium}}{C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO_2Na} + \underset{\text{Toluol.}}{C_6H_5\cdot CH_3} + H$$

10. Einwirkung von Benzylchlorid auf die Natriumderivate des Acetessigäthers, anstatt deren man auch direkt das Produkt der Einwirkung von Natrium auf Essigäther verwenden kann (L. SESEMANN, Ber. 1873, pag. 1086). Es entstehen benzylirte Acetessigäther, deren Säuren sich beim Verseifen mit concentrirter Kalilauge wesentlich in Essigsäure und benzylirte Essigsäuren spalten:

$$\underset{\text{Natriumacetessigäther}}{CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5} + \underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5\cdot CH_2Cl} = \underset{\text{Benzylacetessigäther.}}{CH_3\cdot CO\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot C_6H_5\\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}} + NaCl$$

$$\underset{\text{Benzylacetessigäther}}{CH_3\cdot CO\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot C_6H_5\\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}} + 2KOH = \underset{\text{Benzylessigsaures (hydrozimmtsaures) Kalium}}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2K} + \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{CH_3\cdot CO_2K} + \underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_5\cdot OH}$$

Aus Dinatriumacetessigäther erhält man in gleicher Weise die Dibenzylessigsäure. Der Benzylacetessigäther lässt sich durch Natriumäthylat in Natriumbenzylacetessigäther und dieser durch Methyljodid in Methylbenzylacetessigäther überführen. Der letztere spaltet sich bei der Verseifung wieder nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Methylbenzylacetessigäther}}{CH_3\cdot CO\cdot C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ - CH_2\cdot C_6H_5\\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}} + 2KOH = \underset{\text{Methylbenzylessigsaures (β-Phenyl-isobuttersaures) Kalium.}}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CO_2K\end{matrix}} + CH_3\cdot CO_2K + C_2H_5\cdot OH$$

(CONRAD, Ber. 1878, pag. 1056), so dass sich die Reaction auch zur Gewinnung aromatischer Säuren mit verzweigter Seitenkette benutzen lässt.

Umwandlungen. Derivate.

Die näheren Derivate der aromatischen Säuren können sich von diesen durch Veränderungen im Benzolkern oder durch Veränderungen in den Seitenketten ableiten.

I. In ersterer Beziehung können im Allgemeinen die Wasserstoffatome des

Benzolrestes durch dieselben Atome und Atomgruppen ersetzt werden, wie in dem Benzol und seinen Homologen.

Es existiren also Chlor-, Brom-, Jod-, Nitroderivate, die zu den entsprechend substituirten Kohlenwasserstoffen in derselben Beziehung stehen, wie die nicht substituirten Säuren zu den Kohlenwasserstoffen:

$C_6H_5 \cdot CH_3$ Toluol, $C_6H_5 \cdot CO_2H$ Benzoësäure.

$C_6H_4 <^{Cl}_{CH_3}$ Monochlortoluol, $C_6H_4 <^{Cl}_{CO_2H}$ Monochlorbenzoësäure.

Dem entsprechend entstehen sie durch Oxydation der substituirten Kohlenwasserstoffe, wie die nicht substituirten Säuren aus den Kohlenwasserstoffen.

Einen zweiten Weg zu ihrer Gewinnung bietet die direkte Einwirkung der Halogene resp. der Salpetersäure auf die fertigen aromatischen Säuren.

Chlor und Brom wirken übrigens viel weniger energisch auf die Säuren ein, als auf die entsprechenden Kohlenwasserstoffe oder führen unter gleichen Bedingungen zu weniger hoch substituirten Produkten. Jodsubstitutionsprodukte erhält man überhaupt nicht auf direktem Wege. Die Nitrirung findet durch rauchende Salpetersäure in der Kälte oder durch gewöhnliche Salpetersäure in der Hitze meistens sehr leicht statt.

Die Substitutionsprodukte, welche man auf dem zweiten Wege erreicht, sind nicht immer identisch, sondern häufig nur isomer mit den nach der ersten Methode dargestellten, d. h. die Halogene und die Nitrogruppe treten bei direkter Substituirung oft in eine andere Stellung zu dem Carboxyl, als bei Substituirung in die Kohlenwasserstoffe zu der betreffenden Seitenkette. Während z. B. bei der substituirenden Einwirkung auf Kohlenwasserstoffe mit einer Seitenkette vorwiegend Paraderivate und nebenher Orthoderivate entstehen, gelangen Chlor, Brom und die Nitrogruppe beim Eintritt in die fertige Benzoësäure wesentlich in die Metastellung zum Carboxyl. Enthält indess die aromatische Säure ausser der Carboxylgruppe noch Alkyl-Seitenketten, so kann, wie z. B. bei der Metatoluylsäure, die Stellung der eintretenden Substituenten auch durch diese Alkylgruppen, anstatt durch die Carboxylgruppe bestimmt werden.

Beim Nitriren einer aromatischen Säure, die eine längere saure Seitenkette enthält, tritt die Nitrogruppe in die Para- und Orthostellung zu dieser, doch kann auch hier das Vorhandensein anderweitiger Seitenketten das Resultat abändern.

Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff werden aus den halogensubstituirten Säuren die Säuren selbst regenerirt, aus den Nitrosäuren die betr. Amidosäuren gebildet:

$$C_6H_4 <^{NO_2}_{CO_2H} + 3H_2 = C_6H_4 <^{NH_2}_{CO_2H} + 2H_2O$$

Nitrobenzoësäure Amidobenzoësäure.

Die letztere Reaction entspricht der Ueberführung der nitrirten Benzolkohlenwasserstoffe in die Aniline. Wie aus diesen Anilinen werden auch aus den amidirten Säuren durch salpetrige Säure Diazoverbindungen resp. Diazoamidoverbindungen erzeugt:

$$C_6H_4 <^{NH_2 \cdot NO_3H}_{CO_2H} + NO_2H = C_6H_4 <^{N:N \cdot NO_3}_{CO_2H} + 2H_2O$$

Salpeters. Amidobenzoësäure Salpeters. Diazobenzoësäure.

$$2C_6H_4 <^{NH_2}_{CO_2H} + NO_2H = C_6H_4 <^{N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H}_{CO_2H} + 2H_2O$$

Amidobenzoësäure Diazoamidobenzoësäure.

Die Analogie erstreckt sich auch auf die Bildung von Azoxy-, Azo- und

Hydrazosäuren, sowie auf die weiteren Umsetzungen dieser Derivate. Beim Kochen der Diazoamidosäuren mit Halogenwasserstoffsäuren entstehen halogensubstituirte Säuren und die Amidosäuren:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + 2HBr =$$

Diazoamidobenzoësäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup Br \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \cdot HBr \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + N_2$$

Brombenzoësäure — Bromwasserstoffsaure Amidobenzoësäure.

Beim Kochen mit Wasser liefern die Diazoderivate hydroxylirte Säuren (Phenolsäuren):

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N:N \cdot NO_3 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + NO_3H + N_2$$

Salpetersaure Diazobenzoësäure — Oxybenzoësäure.

Mit Schwefelsäure bilden die aromatischen Säuren Sulfosäuren:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + SO_4H_2 = C_6H_3 \begin{matrix} \diagup SO_3H \\ - CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + H_2O$$

Toluylsäure — Sulfotoluylsäure.

Auch dieses Eintreten des Schwefelsäurerestes findet weniger leicht statt, als bei den Kohlenwasserstoffen, so dass gewöhnlich entweder die Anwendung von Schwefelsäureanhydrid oder längeres Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure erforderlich ist. Die SO_3H-Gruppe scheint hierbei unter allen Umständen, auch beim Vorhandensein von Alkyl-Seitenketten, wesentlich in die Metastellung zum Carboxyl zu treten, wenn diese Stellung nicht anderweitig besetzt ist.

Die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe liefern bei der Oxydation ebenfalls Sulfoderivate der aromatischen Säuren, und zwar häufig Isomere der direkt dargestellten.

In der Kalischmelze geben die Sulfosäuren (und ebenso die halogensubstituirten Säuren) Phenolsäuren:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SO_3K \\ \diagdown CO_2K \end{matrix} + 2KOH = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown CO_2K \end{matrix} + SO_3K_2 + H_2O$$

Sulfobenzoësaures Kalium — Kaliumsalz der Oxybenzoësäure.

Durch Addition von Wasserstoff an den Benzolrest können aus aromatischen Säuren beim Behandeln mit Natriumamalgam sogen. Hydrosäuren entstehen, welche sich von den di-, tetra- oder hexahydrirten Benzolkohlenwasserstoffen ableiten. Die Wasserstoffaddition findet nur schwierig statt bei den einbasischen Säuren (Bildung von Hydrobenzoësäure aus der Benzoësäure), leicht bei manchen mehrbasischen (wie Phtalsäure, Pyromellithsäure, Mellithsäure).

II. Eine zweite Klasse von Umwandlungen der aromatischen Säuren besteht in Veränderungen der Seitenketten. Diese können eintreten: 1. in den Carboxylgruppen selber, 2. in dem übrigen Theil längerer, carboxylhaltiger Seitenketten, 3. in Kohlenwasserstoffseitenketten, die ausser jenen carboxylhaltigen am Benzolring vorhanden sind. Mit Ausnahme der letzten Art stimmen solche Veränderungen natürlich durchaus mit denjenigen überein, die man auch an nicht aromatischen Säuren beobachtet.

1. Zu den Veränderungen der ersten Art gehören ausser denjenigen, bei welchen nur der Wasserstoff der Carboxylgruppen ersetzt wird (Salz- und Aetherbildung) solche, welche sich auch auf den Sauerstoff dieser Gruppen erstrecken, wie die Bildung der Aldehyde, der Säurechloride, Amide, Nitrile, Thiosäuren etc.

Die Anhydride entstehen, ganz wie diejenigen der Fettsäuren, bei Einwirkung der Säurechloride auf die Salze der Säure:

$$C_6H_5\cdot COCl + C_6H_5\cdot CO_2K = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO \\ C_6H_5\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O + KCl$$

Benzoylchlorid Benzoës. Kalium Benzoësäureanhydrid.

Mehrbasische aromatische Säuren bilden, falls nicht in der Hitze Kohlensäure abgespalten wird, beim Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln (Schwefelsäure. Acetylchlorid) Anhydride, indess nur so weit sie die Carboxylgruppen in Orthostellung zu einander enthalten:

$$C_6H_4 <\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} = C_6H_4 <\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

Phtalsäure Phtalsäureanhydrid.

$$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ - CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} = C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ - CO \\ \diagdown CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

Trimellithsäure Trimellithsäureanhydrid.

In Aldehyde können die aromatischen Säuren durch Destillation ihrer Calciumsalze mit ameisensaurem Calcium übergeführt werden:

$$(C_6H_5\cdot CO_2)_2Ca + (CHO_2)_2Ca = 2C_6H_5\cdot CHO + 2CO_3Ca$$

Benzoës. Calcium Benzaldehyd.

Mit den Salzen der höheren Fettsäuren entstehen in gleicher Weise die gemischten Ketone, in welchen die CO-Gruppe eine Alkylgruppe mit dem Benzolrest verknüpft:

$$(C_6H_5\cdot CO_2)_2Ca + (CH_3\cdot CO_2)_2Ca = 2C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + 2CO_3Ca$$

Benzoës. Calcium Essigs. Calcium Methylphenylketon (Acetophenon).

$$(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2)_2Ca + (CH_3\cdot CO_2)_2Ca = 2C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + 2CO_3Ca$$

Phenylessigs. Calcium Essigs. Calcium Methylbenzylketon.

Für sich oder zu mehreren destillirt liefern die Calciumsalze der aromatischen Säuren neben den Benzolkohlenwasserstoffen Ketone mit zwei gleichartigen oder ungleichartigen aromatischen Resten:

$$2(C_6H_5\cdot CO_2)_2Ca = 2C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5 + 2CO_3Ca$$

Benzoësaures Calcium Diphenylketon (Benzophenon).

$$(C_6H_5\cdot CO_2)_2Ca + (C_6H_4\cdot CH_3\cdot CO_2)_2Ca = 2C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + 2CO_3Ca$$

Benzoës. Calcium Toluylsaures Calcium Phenyltolylketon.

Derartige Ketone geben die aromatischen Säuren (oder ihre Anhydride) auch, wenn man sie mit Benzolkohlenwasserstoffen und Phosphorsäureanhydrid auf 200° erhitzt (Kollarits u. Merz, Ber. 1873, pag. 446, 536):

$$C_6H_5\cdot CO_2H + C_6H_6 + P_2O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5 + 2PO_3H$$

Benzoësäure Benzol Diphenylketon.

Indirekt durch Wasserstoffaddition zu den Aldehyden, theilweise auch direkt durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Säuren selbst können diese in die entsprechenden aromatischen Alkohole übergeführt werden:

$$C_6H_5\cdot CHO + H_2 = C_6H_5\cdot CH_2OH$$

Benzaldehyd Benzylalkohol.

$$C_6H_5\cdot CO_2H + 2H_2 = C_6H_5\cdot CH_2OH + H_2O$$

Benzoësäure Benzylalkohol.

Die Addition von Wasserstoff zu den Ketonen führt zu den secundären Alkoholen:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + H_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$$

Acetophenon Secund. Phenyläthylalkohol.

Werden aromatische Säuren mit Phosphorpentachlorid oder ihre Salze mit Phosphoroxychlorid erhitzt, so entstehen die Säurechloride:

$$C_6H_5\cdot CO_2H + PCl_5 = C_6H_5\cdot COCl + HCl + POCl_3,$$
$$2C_6H_5\cdot CO_2K + POCl_3 = 2C_6H_5\cdot COCl + PO_3K + KCl$$
Benzoës. Kalium Benzoylchlorid.

Die Ueberführung der aromatischen Säuren in ihre Amide geschieht meistens durch Behandlung ihrer Chloride oder Bromide mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak, oder durch Erhitzen ihrer Aether mit Ammoniak:

$$C_6H_5\cdot COCl + 2NH_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 + NH_4Cl$$
Benzoylchlorid Benzamid.

$$C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + NH_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 + C_2H_5\cdot OH$$
Benzoës. Aethyläther Benzamid.

Aus den Amiden und aus den Ammoniaksalzen der aromatischen Säuren entstehen beim Erhitzen derselben für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln (Phosphorsäureanhydrid, Phosphorpentasulfid, Zinkchlorid) die Nitrile:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2 = C_6H_5\cdot CN + H_2O$$
Benzamid Benzonitril.

Sie können als Cyanderivate der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Benzolkohlenwasserstoffe angesehen werden und dienen, aus diesen dargestellt, vielfach zur Synthese aromatischer Säuren.

Die Säurechloride geben mit Kaliumsulfid Thiosäuren:

$$C_6H_5\cdot COCl + K_2S = C_6H_5\cdot COSK + KCl$$
Benzoylchlorid Thiobenzoës. Kalium.

2. Wenn die Carboxylgruppe sich in den aromatischen Säuren nicht unmittelbar am Benzolrest, sondern am Ende einer längeren Seitenkette befindet, so ist bei Einwirkung von Chlor oder Brom ausser einer Substitution im Benzolrest auch eine solche in dieser Seitenkette möglich:

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$ Phenylessigsäure — $C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$ Bromphenylessigsäure — $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO_2H$ Phenylbromessigsäure.

Die Substitution findet vorzugsweise im Benzolrest statt, wenn die Halogene in der Kälte, dagegen in der Seitenkette, wenn dieselben in der Hitze auf die Säuren einwirken.

Die in die Seitenkette eingetretenen Halogenatome sind in gleicher Weise der Ersetzung durch einwerthige Atomgruppen fähig, wie in den chlorirten Säuren der Essigsäurereihe. Durch Einwirkung von Alkalien auf derartig monosubstituirte aromatische Säuren entstehen also aromatische Alkoholsäuren, durch Einwirkung von Ammoniak phenylirte Amidosäuren:

$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ = Phenylglycolsäure (Mandelsäure),
$C_6H_5\cdot CH(NH)_2\cdot CO_2H$ = Phenylamidoessigsäure.

Durch Oxydation der Alkoholsäuren mittelst Salpetersäure können Ketonsäuren entstehen, wie z. B. aus der Mandelsäure die Benzoylameisensäure, $C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2H$.

Wenn die saure Seitenkette eine CH-Gruppe enthält, so kann durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganats direkt Hydroxyl an die Stelle des tertiären Wasserstoffatoms gebracht werden. Es gelingt so z. B. die Ueberführung der Hydratropasäure, $C_6H_5\cdot CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$ in Atrolactinsäure, $C_6H_5\cdot COH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$.

Bei Seitenketten von mehr als zwei Kohlenstoffatomen existiren ausser den gesättigten Säuren wasserstoffärmere, die durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) in jene gesättigten Säuren, durch Halogenwasserstoffsäuren in deren Monosubstitutionsprodukte übergeführt werden können:

$$C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H + HBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$$
Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) α-Bromhydrozimmtsäure.

Die letzteren geben beim Erhitzen, resp. beim Erhitzen mit Alkalien wieder die wasserstoffärmeren Säuren:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H + HBr$$

α-Bromhydrozimmtsäure — Zimmtsäure.

In gleicher Weise können die Monosubstitutionsprodukte dieser wasserstoffärmeren Säuren noch wasserstoffärmere liefern:

$$C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CO_2H = C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CO_2H + HBr$$

Bromzimmtsäure — Phenylpropiolsäure.

Die Einführung weiterer aromatischer Kohlenwasserstoffreste in längere, saure Seitenketten aromatischer Säuren gelingt durch Erhitzen der in diesen Seitenketten bromsubstituirten Säuren mit Benzolkohlenwasserstoffen und Zinkstaub (ZINCKE u. SYMONS, Ber. 1873, pag. 1188):

$$C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO_2H + C_6H_6 = C_6H_5\cdot CH{<}{C_6H_5 \atop CO_2H} + HBr$$

Phenylbromessigsäure — Benzol — Diphenylessigsäure.

$$C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO_2H + C_6H_5\cdot CH_3 = C_6H_5\cdot CH{<}{C_6H_4\cdot CH_3 \atop CO_2H} + HBr$$

Phenylbromessigsäure — Toluol — Tolylphenylessigsäure.

3. Sind ausser den carboxylhaltigen Seitenketten noch Kohlenwasserstoffketten vorhanden, so lassen sich diese, wie in den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen selber, oxydiren, wodurch die sie enthaltenden aromatischen Säuren in mehrbasische übergeführt werden:

$$C_6H_3{\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ - CH_3 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}} \qquad C_6H_3{\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ - CO_2H \\ \searrow CO_2H \end{matrix}} \qquad C_6H_3{\begin{matrix} \nearrow CO_2H \\ - CO_2H \\ \searrow CO_2H \end{matrix}}$$

Mesitylensäure — Uvitinsäure — Trimesinsäure.

III. Von tiefer greifenden Veränderungen der aromatischen Säuren haben diejenigen ein allgemeineres Interesse, bei welchen ohne Zerstörung des Benzolkerns eine Abspaltung oder ein Hinzutreten von Carboxylgruppen stattfindet.

Aus allen aromatischen Säuren werden die Carboxylgruppen abgespalten, wenn man die Salze der Säuren mit Alkalien, alkalischen Erden, oder besser mit Natronkalk stark erhitzt. Es entstehen kohlensaure Salze und aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Bildung auf diesem Wege ganz der Entstehung des Methans aus essigsauren Salzen entspricht:

$$C_6H_5\cdot CO_2K + KOH = CO_3K_2 + C_6H_6$$

Benzoës. Kalium — Benzol.

$$C_6H_3{\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ - CO_2K \\ \searrow CO_2K \end{matrix}} + 2KOH = 2CO_3K_2 + C_6H_5\cdot CH_3$$

Uvitins. Kalium — Toluol.

$$C_6(CO_2K)_6 + 6KOH = 6CO_3K_2 + C_6H_6$$

Melliths. Kalium — Benzol.

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2K + KOH = CO_3K_2 + C_6H_5\cdot CH_3$$

Phenylessigs. Kalium — Toluol.

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2K + KOH = CO_3K_2 + C_6H_5\cdot CH:CH_2$$

Zimmtsaures Kalium — Styrol.

Bei Säuren, welche mehrere Carboxylgruppen enthalten, kann diese Reaction durch Einhalten bestimmter Bedingungen mitunter so geleitet werden, dass nicht alle jene Gruppen abgespalten, dass also nicht Kohlenwasserstoffe, sondern aromatische Säuren geringerer Basicität gebildet werden:

$$2C_6H_4{<}{CO_2 \atop CO_2}{>}Ca + Ca(OH)_2 = (C_6H_5\cdot CO_2)_2Ca + 2CO_3Ca$$

Phtalsaures Calcium — Benzoës. Calcium.

$$2C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ -CO_2- \\ \diagdown CO_2 \diagup \end{smallmatrix} Ca + Ca(OH)_2 = \left(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2 \end{smallmatrix}\right)_2 Ca + 2CO_3Ca$$

Uvitins. Calcium Metatoluyls. Calcium.

Nur sehr schwierig und anscheinend keineswegs in allen Fällen lässt sich durch Ueberhitzen mit concentrirter Salzsäure (bei 250—300°) Kohlensäure aus den aromatischen Säuren abspalten.

Jenem Abbau der aromatischen Säuren bis zu den Kohlenwasserstoffen steht ihr Aufbau aus den letzteren nach den unter 3—7 angegebenen Methoden gegenüber. Auf grössere Schwierigkeiten stösst diejenige Synthese, welche dem Abbau höherer aromatischer Säuren zu solchen von geringerer Basicität entgegengesetzt ist. Es gelingt z. B. nicht, die unter 3, 5, 7 verzeichneten synthetischen Methoden dadurch für die Gewinnung zweibasischer aromatischer Säuren aus einbasischen zu verwerthen, dass man anstatt von den betreffenden Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe von den entsprechenden Derivaten einbasischer Säuren ausgeht. Nur die Reaction von V. Meyer mit ameisensaurem Natrium hat sich, wenigstens in einigen Fällen, für diesen Zweck als anwendbar erwiesen (V. Meyer, Ber. 1870, pag. 114; 1871, pag. 260):

$$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO_2Na \\ \diagdown SO_3Na \end{smallmatrix} + CHO_2Na = SO_3NaH + C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO_2Na \\ \diagdown CO_2Na \end{smallmatrix}$$

Metasulfobenzoës. Natrium Isophtalsaures Natrium,

$$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO_2Na \\ \diagdown Br \end{smallmatrix} + CHO_2Na = NaBr + C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO_2Na \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix}$$

Metabrombenzoës. Natrium Isophtalsaures Natrium.

In gleicher Weise soll aus Parasulfobenzoësäure Terephtalsäure entstehen (Remsen, Ber. 1872, pag. 379).

Aus aromatischen Säuren mit längerer, saurer Seitenkette wird durch Oxydation (z. B. mittelst Chromsäure) diese Seitenkette soweit abgespalten, dass die neue Carboxylgruppe sich unmittelbar am Benzolring befindet. Es entstehen also niedere Homologe der ursprünglichen Säuren, von gleicher Basicität wie diese:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 3O = C_6H_5 \cdot CO_2H + CO_2 + H_2O$$

Phenylessigsäure Benzoësäure,

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 2O = C_6H_5 \cdot CO_2H + CH_3 \cdot CO_2H$$

Hydrozimmtsäure Benzoësäure.

Die umgekehrte Reaction, die Verlängerung saurer Seitenketten, lässt sich dadurch herbeiführen, dass die Cyanide der Säureradicale durch concentrirte Salzsäure in die Ketonsäuren (als deren Nitrile sie zu betrachten sind) verwandelt, und diese Ketonsäuren durch Erhitzen mit Jodwasserstoff reducirt werden:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CN + 2H_2O + HCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H + NH_4Cl$$

Benzoylcyanid Benzoylameisensäure,

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H + 4HJ = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O + 2J_2$$

Benzoylameisensäure Phenylessigsäure.

Allgemeine Eigenschaften. Die aromatischen Säuren sind meistens feste, krystallisirbare Verbindungen, die sich, mit Ausnahme gewisser mehrbasischer Säuren, bei denen in der Hitze Anhydridbildung oder Kohlensäureabspaltung stattfindet, unverändert destilliren oder sublimiren lassen. Die einbasischen sind auch schon mit Wasserdämpfen mehr oder weniger leicht flüchtig und lassen sich mit Benutzung dieser Eigenschaft von allen mehrbasischen vollständig trennen. In Wasser sind von den aromatischen Säuren nur einige mehrbasische oder mehratomige, wie Trimellithsäure, Prehnitsäure, Mellithsäure, Tropasäure, Mandelsäure etc. leicht löslich, die übrigen werden wenigstens in der Kälte nur wenig

gelöst, so dass sie sich aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren fällen lassen. Mit den Alkalimetallen bilden die aromatischen Säuren meistens sehr leicht lösliche, mit den Schwermetallen grösstentheils sehr schwer lösliche oder unlösliche Salze. Besonders gut krystallisirbar pflegen, wenigstens bei den einbasischen Säuren, die Calciumsalze zu sein.

Von einzelnen aromatischen Säuren sollen an dieser Stelle diejenigen besprochen werden, welche nur einen Benzolrest enthalten und nicht in besonderen Artikeln dieses Handwörterbuchs, oder unter allgemeineren Rubriken (wie Phenolsäuren, Ketonsäuren etc.) oder endlich bei den Kohlenwasserstoffen, von denen sie sich ableiten, Erwähnung finden:

Aethylbenzoësäuren, $C_6H_4 <^{C_2H_5}_{CO_2H}$.

Bekannt sind die Para- und die Orthosäure. Die Para-Aethylbenzoësäure wurde erhalten durch Oxydation des Para-Diäthylbenzols mittelst verdünnter Salpetersäure (FITTIG und KÖNIG, Ann. 144, pag. 290) und aus Parabromäthylbenzol durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure (THORPE und KEKULÉ, Ber. 1869, pag. 421).

Wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Aus heissem Wasser in Blättchen, aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisirend. Schmp. 110—111°. Die Säure schmilzt auch unter siedendem Wasser, sublimirt schon unter ihrem Schmelzpunkt und ist mit Wasserdämpfen leicht destillirbar. Bei weiterer Oxydation liefert sie Terephtalsäure.

Ihr Bariumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet leicht lösliche, dünne Blättchen, die schon über Schwefelsäure verwittern. Das Kupfersalz wird als hellblauer, amorpher Niederschlag, das Silbersalz als weisser, aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirender Niederschlag erhalten.

Die Ortho-Aethylbenzoësäure entsteht durch Reduction der Acetophenoncarbonsäure, $C_6H_4 <^{CO\cdot CH_3}_{CO_2H}$, sowie der Phtalylessigsäure, $C_6H_4 <^{CO}_{CO}> CH\cdot CO_2H$, mittelst Jodwasserstoff und rothem Phosphor bei 180° (GABRIEL und MICHAEL, Ber. 1877, pag. 2206). Der Benzoësäure ähnliche Blättchen oder Schüppchen. Schmp. 62°.

Das Silbersalz krystallisirt aus warmer Lösung in langen, feinen Nadeln.

Toluylessigsäuren. (Alphaxylylsäuren), $C_6H_4 <^{CH_3}_{CH_2\cdot CO_2H}$. Von diesen der Phenylessigsäure homologen Säuren wurde zuerst die Metatoluylessigsäure von VOLLRATH (Ann. 144, pag. 265), aus Xylylchlorid durch Kochen mit Cyankalium und Zersetzung des Nitrils mit Natronlauge gewonnen. RADZISZEWSKI u. WISPEK (Ber. 1882, pag. 1743), gingen später von den aus den reinen Xylolen gewonnenen Xylylbromiden aus, um auf analoge Weise alle drei Toluylessigsäuren darzustellen:

Orthotoluylessigsäure. Lange, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Schmp. 85,5—86°.

Calciumsalz. $(C_9H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$. Sternförmig vereinigte, seideglänzende Nadeln. Silbersalz. Weisser Niederschlag, aus heissem Wasser in Blättchen krystallisirend. Blei-, Kupfer- und Eisenoxydsalz sind denen der isomeren beiden Säuren durchaus ähnlich.

Metatoluylessigsäure. Atlasglänzende Nadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Schmp. 53—54°.

Ihr Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung

in warzenförmigen Aggregaten seideglänzender Nadeln. Das Bleisalz bildet einen weissen, käsigen, das Kupfersalz einen hellgrünen, das Eisenoxydsalz einen röthlich gelben Niederschlag. Das Silbersalz wird käsig gefällt; es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln.

Paratoluylessigsäure. In kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. In Nadeln, oder aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung ähnlich der Phenylessigsäure in glänzenden Blättchen krystallisirend. Schmp. 89°.

Das Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten aus seiner concentrirten Lösung in sternförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln ab. Blei-, Kupfer- und Eisenoxydsalz gleichen den betreffenden Salzen der Metasäure. Das Silbersalz ist ein in heissem Wasser leicht löslicher und beim Erkalten in glänzenden, dünnen Nadeln krystallisirender Niederschlag.

Hydratropasäure*) (α-Phenylpropionsäure), $C_6H_5 \cdot CH <^{CH_3}_{CO_2H}$.

Produkt der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Atropasäure (1, 2). Die Säure ist ölartig, erstarrt noch nicht bei —20°, siedet bei 264—265° und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen leichter als die Atropasäure.

Ihr Calciumsalz ist leicht löslich, krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in undurchsichtigen Nadeln mit $2H_2O$, beim Verdunsten der kalten Lösung in langen, durchsichtigen Nadeln mit $3H_2O$. Das Silbersalz krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Schuppen.

Substitutionsprodukte der Hydratropasäure entstehen u. A. durch Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren zur Atropasäure (2, 3).

α-Chlorhydratropasäure, $C_6H_5 \cdot CCl <^{CH_3}_{CO_2H}$, wird durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf Atrolactinsäure erhalten (3). Sie ist aus Ligroin krystallisirbar. Schmp. 73—74°. Bei 110° zersetzt sie sich. Beim Kochen mit kohlensauren Alkalien giebt sie wieder Atrolactinsäure, wobei kein Styrol entsteht.

β-Chlorhydratropasäure, $C_6H_5 \cdot CH <^{CH_2Cl}_{CO_2H}$, entsteht beim Behandeln der Tropasäure mit Phosphorpentachlorid (4), beim Erhitzen von Acetophenoncyanhydrin mit concentrirter Salzsäure auf 130° (5, 6) und beim Erhitzen von Atropasäure mit Salzsäure (3). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Chloroform, schwerer in Ligroin und in heissem Wasser. Aus letzterem wird die Säure zunächst ölig ausgeschieden, worauf sie zu Nadeln erstarrt. Beim Erkalten ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt sie in anscheinend rechtwinkligen Täfelchen, aus der Chloroformlösung auf Zusatz von Ligroin in glänzenden Prismen. Schmp. 88—89°. Erst bei etwa 170° tritt Zersetzung ein. Beim Erhitzen mit kohlensauren Alkalien entsteht Tropasäure neben Styrol (5, 3), beim Kochen mit Natronlauge Atropasäure.

α-Bromhydratropasäure (2, 3, 7), $C_6H_5 \cdot CBr <^{CH_3}_{CO_2H}$, entsteht neben der isomeren β-Säure bei Einwirkung gesättigter Bromwasserstoffsäure auf Atropasäure bei gewöhnlicher Temperatur. Rein erhält man sie aus einer Lösung von Atrolactinsäure in kalter Bromwasserstoffsäure (7, 3), aus welcher Lösung sie sich nach kurzer Zeit in kleinen Krystallen abscheidet. Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff giebt beim Ueberschichten mit Ligroin grosse, durchsichtige Tafeln. Schmp. 93—94°. In wenig höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Mit kohlen-

*) 1) KRAUT, Ann. 148, pag. 242. 2) FITTIG u. WURSTER, Ann. 195, pag. 145. 3) MERLING, Ann. 209, pag. 1. 4) LADENBURG, Ber. 1879, pag. 948. 5) SPIEGEL, Ber. 1881, pag. 236. 6) RÜGHEIMER, Ber. 1881, pag. 449. 7) FITTIG u. KAST, Ann. 206, pag. 28. 8) TIEMANN u. KÖHLER, Ber. 1881, pag. 1981.

sauren Alkalien giebt die Säure Atrolactinsäure. Styrol entsteht dabei nicht. Ganz ebenso wirkt Ammoniak, ohne dass dabei eine Amidosäure gebildet würde.

β-Bromhydratropasäure, $C_6H_5 \cdot CH{<}^{CH_2Br}_{CO_2H}$, entsteht fast ausschliesslich bei der Einwirkung kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure auf Atropasäure bei 100° (3). Sie krystallisirt aus heissem Schwefelkohlenstoff sehr leicht in kleinen, ebenfalls bei 93—94° schmelzenden Prismen, die erst bei etwa 150° Zersetzung erleiden. Mit kohlensauren Alkalien entsteht Tropasäure, mit Ammoniak die entsprechende Amidosäure.

Dibromhydratropasäure, $C_9H_8Br_2O_2$, bildet sich leicht bei Einwirkung von Brom auf Atropasäure in Schwefelkohlenstofflösung. Sie krystallisirt aus dieser Lösung in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 115—116° schmelzen. Bei längerem Erhitzen mit wenig Wasser giebt sie u. A. Monobromatropasäure; beim Kochen mit viel Wasser oder beim Erwärmen mit Sodalösung zerfällt sie in Acetophenon, Kohlensäure und Bromwasserstoff (2).

Tribromhydratropasäure, $C_9H_7Br_3O_2$, durch Addition von Brom zur Monobromatropasäure entstehend, krystallisirt aus Ligroin in kleinen, glänzenden, bei 150° schmelzenden Nadeln (2).

α-Amidohydratropasäure (8), $C_6H_5 \cdot CNH_2{<}^{CH_3}_{CO_2H}$. Das Nitril dieser Säure erhält man als gelbbraunes Oel beim Erhitzen von Acetophenoncyanhydrin mit alkoholischem Ammoniak auf 60—80°. Durch Verseifung des Nitrils mit Salzsäure entsteht die in Nadeln krystallisirende Salzsäureverbindung der Amidosäure. Durch wiederholtes Aufnehmen in absolutem Alkohol lässt sie sich vom Salmiak trennen. Aus ihrer Lösung in absolutem Alkohol wird durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak die freie Amidosäure gefällt. Diese ist sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Durch Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man sie in weissen, atlasglänzenden, federartig verzweigten Nadeln, die um 260° sublimiren, ohne zu schmelzen. Durch Erhitzen ihrer Salzsäureverbindung mit der berechneten Menge salpetrigsauren Natriums in wässriger Lösung wird die α-Amidosäure glatt in Atrolactinsäure übergeführt.

β-Amidohydratropasäure, $C_6H_5 \cdot CH{<}^{CH_2 \cdot NH_2}_{CO_2H}$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Bromhydratropasäure (3). Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, woraus sie in glänzenden Blättern krystallisirt. Schmp. 169—170°.

Atropasäure, $C_6H_5 \cdot C{<}^{=CH_2}_{CO_2H}$, isomer mit der Zimmtsäure, wurde zuerst neben Tropin als Spaltungsprodukt des Atropins erhalten, beim Kochen des letzteren mit heiss gesättigtem Barytwasser, oder unreiner beim Erhitzen desselben mit concentrirter Salzsäure (KRAUT, Ann. 128, pag. 280). Sie ist das Produkt der Wasserabspaltung aus der hierbei zunächst entstehenden Tropasäure, $C_6H_5 \cdot CH{<}^{CH_2 \cdot OH}_{CO_2H}$, aus welcher sie am leichtesten durch mehrstündiges Erhitzen mit gesättigter Barytlösung auf 130° rein erhalten wird (LOSSEN, Ann. 138, pag. 230). Sie entsteht auch aus der Atrolactinsäure, $C_6H_5 \cdot C(OH){<}^{CH_3}_{CO_2H}$, beim Kochen mit mässig verdünnter Salzsäure (LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. 1880, pag. 376).

Die Säure löst sich in 700—800 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leicht in Alkohol. Aus ersterem krystallisirt sie in Nadeln, aus letzterem in

monoklinen Tafeln. Sie schmilzt bei 106,5°, ist bei 75 Millim. Druck (Siedepunkt 202—204°) unter nur geringer Zersetzung destillirbar, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Das Kaliumsalz bildet glänzende, in Weingeist lösliche Blättchen. Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in Warzen, das Calciumsalz mit $2H_2O$ in Nadeln.

Beim Erhitzen mit Chromsäure giebt die Atropasäure Kohlensäure und Benzoësäure, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Ameisensäure und Phenylessigsäure. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser geht sie durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in Hydratropasäure über. Ebenso vereinigt sie sich direkt mit Brom, mit Chlor- oder Bromwasserstoff, sowie mit unterchloriger Säure zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen.

Monobromatropasäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} =CHBr \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix}$. Bildet sich bei längerem Erhitzen der Dibromhydratropasäure mit wenig Wasser auf 100°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, woraus sie in feinen Nadeln krystallisirt. Schmp. 130°. Die Säure wird auch in alkalischer Lösung durch Kochen nicht zersetzt.

Isatropasäuren, $C_{18}H_{16}O_4$, LOSSEN (Ann. 138, pag. 230) beobachtete, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Tropasäure ausser der Atropasäure eine viel höher schmelzende Säure von gleicher Zusammensetzung entstehe, die er Isatropasäure nannte. Sie ist das Produkt einer Polymerisirung der Atropasäure, welche auch schon bei längerem Erhitzen der letzteren über ihren Schmelzpunkt (auf 140—160°) oder bei anhaltendem Kochen mit Wasser eintritt (FITTIG, Ann. 195, pag. 148). Die so erhaltene Säure ist übrigens ein Gemenge von zwei Isomeren (FITTIG, Ann. 206, pag. 34), welche FITTIG als α- und β-Isatropasäure unterscheidet. In weit überwiegender Menge entsteht immer die α-Säure. Bei möglichst schwachem, aber andauerndem Erhitzen der trocknen Atropasäure bildet sie sich fast ausschliesslich, während ihr, wenn die Umwandlung durch Kochen mit Wasser erfolgte, relativ grössere Mengen der β-Säure beigemengt sind. Die Trennung der beiden Säuren geschieht durch Krystallisation aus etwas verdünnter Essigsäure, woraus sich die α-Säure zuerst abscheidet.

α-Isatropasäure. Krusten, oder warzige Aggregate sehr kleiner Krystalle. Schmp. 237°, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig.

Ihr Calciumsalz, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 2H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zur Ammoniaksalzlösung allmählich, beim Erhitzen sofort, als undeutlich krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag ab, der erst bei 200° langsam sein Krystallwasser verliert.

Das Bariumsalz ($2\frac{1}{2}H_2O$) ist nicht durch solche Fällung zu gewinnen; beim Verdampfen seiner Lösung scheidet es sich in Krusten ab, die dann auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind.

Der Aethyläther krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, weissen Krystallen, die bei 180—181° schmelzen.

β-Isatropasäure. In Eisessig, wie auch in siedendem Wasser und Alkohol leichter löslich, als die α-Säure. Aus Eisessig krystallisirt bildet die Säure entweder schön ausgebildete, an der Luft klar bleibende, dicke, vierseitige Tafeln, die sich von gleichzeitig vorhandener α-Säure mechanisch trennen lassen, oder grosse Drusen von glänzenden, anscheinend octaëdrischen Krystallen, die 1 Mol. Essigsäure enthalten und dieses an der Luft allmählich verlieren. Aus heissem Wasser krystallisirt sie wasserfrei in kleinen, quadratischen Tafeln. Schmp. 206°. Längere Zeit auf 220—225° erhitzt wird die Säure unter Braunfärbung fest, indem sie sich in die α-Säure verwandelt.

Aus dem Ammoniaksalz erhält man durch Chlorcalcium das Calciumsalz ($3H_2O$) nach längerem Stehen in sternförmig gruppirten, kurzen, dicken Prismen, durch Chlorbarium das Bariumsalz erst beim Kochen als schweren, aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag. Der Aethyläther konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Bei allen bisher beobachteten Zersetzungen geben die beiden Isatropasäuren durchaus dieselben Produkte. Bei der Oxydation durch Chromsäure liefern sie keine Benzoësäure; sondern Orthobenzoylbenzoësäure und Anthrachinon.

Wird α-Isatropasäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt lebhafte Gasentwicklung ein, und es destillirt eine dicke Flüssigkeit, die aus einem Kohlenwasserstoff (dem Atronol, $C_{16}H_{14}$), aus Atronsäure, aus α- und β-Isatropasäure und einer nicht isolirten Säure besteht.

Die Atronsäure, $C_{17}H_{14}O_2$, ist einbasisch. Sie bildet, aus ihren Salzlösungen gefällt, ein weisses, amorphes Pulver, aus Alkohol oder Essigsäure krystallisirt schöne, wasserklare, dicke Prismen. Schmp. 164°.

Ihr Calciumsalz, $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ca + 6H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, in glänzenden Nadeln; das Bariumsalz ($4H_2O$) ist weniger schwer löslich.

Eine mit der Atronsäure isomere Säure entsteht durch Einwirkung conc. Schwefelsäure auf α- oder β-Isatropasäure bei höchstens 50°. Giesst man nach Beendigung der Kohlenoxydentwicklung die Flüssigkeit in Wasser und dampft ein, so scheidet sich, anscheinend durch Zersetzung ihrer zunächst entstandenen Sulfosäure entstanden, die Isatronsäure in unlöslichen Krusten ab. In Alkohol, Aether und Essigsäure ist diese sehr leicht löslich. Aus heissem verdünntem Weingeist scheidet sie sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Schmp. 156 bis 157°.

Ihr Calciumsalz wird als voluminöser, fast unlöslicher Niederschlag, ihr Bariumsalz ($6H_2O$) als amorpher, anfangs gallertartiger Niederschlag erhalten, der aus siedendem Wasser in kleinen, dicken Prismen krystallisirt.

Lässt man bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Isatropasäure die Temperatur schliesslich langsam bis auf 90° steigen, so findet von Neuem Entwickelung von Kohlenoxyd statt. Nach Beendigung derselben giebt die Flüssigkeit beim Eingiessen in Wasser einen weissen Niederschlag von Atronylensulfosäure, $C_{16}H_{11} \cdot SO_3H$. Diese kann in Sodalösung gelöst, rasch wieder durch Salzsäure gefällt und aus 50proc. Essigsäure krystallisirt werden. Sie bildet dann grosse, wasserklare Prismen, die unter Zersetzung bei ca. 258° schmelzen. Ihre Lösung in Barytwasser oder kohlensaurem Natrium hält sich im Dunkeln unverändert, scheidet aber am Licht sehr schnell einen weissen, amorphen Niederschlag von Atroninsulfon, $C_{16}H_{10}SO_2$ ab, welches aus Alkohol in kleinen, bei 193° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden kann.

Polyporsäure, $C_9H_7O_2$ (?). Von STAHLSCHMIDT (Ann. 187, pag. 177; 195, pag. 365) in einer auf kranken Eichenstämmen wachsenden *Polyporus*-Art (zu 43,5 % vom trocknen Pilz) aufgefunden und daraus durch Ausziehen mit Ammoniak und Fällen der dunkelvioletten Lösung mit Salzsäure als ockerfarbener Niederschlag gewonnen. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Chloroform und in heissem Alkohol, woraus die Säure in kleinen, schellackfarbenen, rhombischen Tafeln mit lebhaftem Bronzeglanz krystallisirt. Sie schmilzt nahe über 300° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung in mikroskopischen Blättchen.

Von den Salzen sind nur diejenigen der Alkalimetalle, und zwar mit purpurrother Farbe, in Wasser löslich. Durch überschüssige Kalilauge werden sie gefällt. Der aus dem Silbersalz gewonnene Methyläther, $C_9H_6O_2 \cdot CH_3$, krystallisirt beim Verdunsten seiner alkoholischen

Lösung in schönen, morgenrothen, monoklinen Krystallen mit purpurviolettem Reflex. Schmelzpunkt 187°. Der Aethyläther bildet orangerothe, bei 134° schmelzende Prismen.

Mit Salpetersäure liefert die Polyporsäure neben Benzoësäure eine bei 230° schmelzende Nitropolyporsäure. Beim Erhitzen des polyporsauren Kaliums mit Zinkstaub entsteht Benzol. Bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge bildet die Polyporsäure ohne Kohlensäureabspaltung eine bei 156° schmelzende unlösliche Säure von der Formel $C_{10}H_9O$ und die in heissem Wasser leicht lösliche Hydropolyporsäure, $C_9H_9O_2$, welche bei 162° schmelzende, farblose Nadeln bildet. Von letzterer wurden verschiedene Salze und Aether dargestellt.

Durylsäure, $C_6H_2\cdot(CH_3)_3\cdot CO_2H$ (1, 2, 4, 5) (Cumylsäure). Erstes Produkt der Oxydation des Durols durch verdünnte Salpetersäure (JANNASCH, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 449). Die Säure entsteht auch beim Schmelzen von pseudocumolschwefelsaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium (REUTER, Ber. 1878, pag. 31). Fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus Benzol in langen, harten Nadeln, aus Alkohol in compacteren Prismen krystallisirend. Schmp. 149—150°. In langen, sehr feinen Nadeln sublimirbar; mit Wasserdämpfen flüchtig.

Das Bariumsalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 7H_2O$, bildet klare, über Schwefelsäure verwitternde, tafelförmige Prismen, das Calciumsalz ($2H_2O$) kleine, zu Warzen vereinigte Krystalle.

Isodurylsäuren, $C_6H_2\cdot(CH_3)_3\cdot CO_2H$. Durch Oxydation des Isodurols mittelst Salpetersäure entstehende einbasische Säuren. Von ihnen stellte BIELEFELD (Ann. 198, pag. 380) die α-Isodurylsäure und ausserdem ein bei 120—130° schmelzendes, als β-Isodurylsäure bezeichnetes Gemenge dar. JACOBSEN (Ber. 1882, pag. 1853) zeigte, dass bei jener Oxydation alle drei möglichen Isodurylsäuren entstehen. Aus dem mit Wasserdämpfen destillirten Gemenge derselben isolirt man die α-Isodurylsäure durch Krystallisation ihres Bariumsalzes. Die aus der unkrystallisirbaren Mutterlauge jenes Bariumsalzes gefällten beiden anderen Säuren lassen sich durch fractionirtes Krystallisiren aus Petroleumäther trennen, worin die β-Isodurylsäure schwerer löslich ist.

α-Isodurylsäure, $C_6H_2\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{2}{C}H_3\cdot\overset{3}{C}H_3\cdot\overset{5}{C}O_2H$, die Säure krystallisirt aus siedendem Wasser, worin sie nur sehr wenig löslich ist, in mikroskopischen Nadeln, aus Alkohol in compacten Prismen, beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in grossen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen. Sie sublimirt in schönen, langen Nadeln. Schmp. 215—216°. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Hemellithol.

Bariumsalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$. Die ziemlich concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer voluminösen, weichen Krystallmasse, die aus langen, feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln besteht.

Strontiumsalz ($5H_2O$). Lange, feine, seideglänzende Nadelbüschel.

Calciumsalz ($5H_2O$). Aus feinen Nadeln bestehende Gruppen.

β-Isodurylsäure, $C_{10}H_{12}O_2$: $C_6H_2\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{3}{C}H_3\cdot\overset{5}{C}H_3\cdot\overset{6}{C}O_2H$, krystallisirt beim Verdunsten ihrer Lösung in Petroleumäther in kleinen, harten, durchsichtigen, glänzenden Prismen. Schmp. 151°. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie Mesitylen.

Ihr Calciumsalz ist in der Hitze kaum löslicher, als in der Kälte. Es scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung plötzlich als krümlig krystallinische Masse ab, die aus sehr kleinen Nadeln besteht und 2 Mol. Krystallwasser enthält.

γ-Isodurylsäure, $C_{10}H_{12}O_2$: $C_6H_2\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{2}{C}H_3\cdot\overset{4}{C}H_3\cdot\overset{6}{C}O_2H$. Die Säure wird aus kalten Salzlösungen durch Salzsäure in krystallinischen Flocken, aus

mässig warmen Lösungen zunächst ölig, aus kalter weingeistiger Lösung durch Wasser in deutlichen Nadeln gefällt. Sie wird von heissem Wasser ziemlich reichlich gelöst. Schmp. 84—85°. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie Pseudocumol.

Ihr Calciumsalz scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung an der Oberfläche in schneeweissen, dichten Krusten ab, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen und 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Bariumsalz ist nicht krystallisirbar. Die concentrirte Lösung des Kaliumsalzes erstarrt in der Kälte gallertartig.

Propylbenzoësäuren, $C_{10}H_{12}O_2:C_6H_4\left\langle{}^{C_3H_7}_{CO_2H}\right.$. Bekannt sind: Para-Isopropylbenzoësäure (Cuminsäure) (s. unter Cumol), Para-Propylbenzoësäure und Ortho-Propylbenzoësäure. Die Para-Propylbenzoësäure ist durch Oxydation des Propylisopropylbenzols (PATERNO und SPICA, Ber. 1877, pag. 1746) und des Paradipropylbenzols (KÖRNER, Ber. 1878, pag. 1866), mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten worden. Sie ist schwer löslich selbst in siedendem Wasser, leicht löslich in den andern gewöhnlichen Lösungsmitteln. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, aus Alkohol etc. in compacteren Krystallen des monoklinen Systems. Sie schmilzt bei 140° und sublimirt in langen, flachen Nadeln, ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Das Bariumsalz, ($2H_2O$), bildet einigermaassen schwer lösliche, grosse, atlasglänzende Blätter, das Calciumsalz, ($3H_2O$), leichter lösliche, feine Nadeln. Das Ammoniaksalz ist krystallinisch, auch in Alkohol und Aether löslich. Schwermetallsalze werden durch seine Lösung gefällt.

Ortho-Propylbenzoësäure entsteht durch Reduction der Phtalylpropionsäure mittelst Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 200° (GABRIEL und MICHAEL, Ber. 1878, pag. 1014). Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Blättchen. Schmp. 58°.

Methylbenzylessigsäure, $C_{10}H_{12}O_2:C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\left\langle{}^{CH_3}_{CO_2H}\right.$. Durch Verseifung des Methylbenzylacetessigäthers mit höchst conc. Kalilauge erhalten (CONRAD, Ber. 1878, pag. 1057). In kaltem Wasser schwer lösliche Krystallmasse. Schmp. 34°. Siedep. 275°.

Die Lösung des Natriumsalzes fällt Barium- und Calciumsalze nicht, wohl aber Zink-, Kupfer- und Silbersalze.

Der Benzyläther der Säure ist eine bei 332° siedende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit.

Phenylisobuttersäure, $C_{10}H_{12}O_2:C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\left\langle{}^{CH_3}_{CO_2H}\right.$, wurde durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) aus der Phenylcrotonsäure dargestellt (CONRAD u. HODGKINSON, Ann. 193, pag. 317). Farbloses Oel.

Das Bariumsalz ist leicht löslich. Zink-, Kupfer- und Silbersalz sind als Niederschläge zu erhalten.

Propenylbenzoësäure, $C_{10}H_{10}O_2:C_6H_4\left\langle{}^{CO_2H}_{C_3H_5}\right.$, (R. MEYER, Ber. 1878, pag. 1791, 2173; Ber. 1879, pag. 1075) entsteht beim Kochen der Oxypropylbenzoësäure, $C_6H_4\left\langle{}^{CO_2H}_{C(OH)\left\langle{}^{CH_3}_{CH_3}\right.}\right.$, mit sehr verdünnter Salzsäure. Wenig löslich in heissem, fast gar nicht in kaltem Wasser. Schmp. 160°.

Von Salzen wurden untersucht: das Ammoniaksalz: durchsichtige, wasserfreie Tafeln, das Bariumsalz, ($1H_2O$), weisse, glänzende Blättchen, das Silbersalz: wasserfreier Niederschlag, und das Kupfersalz, ($7H_2O$).

Der Methyläther bildet sich nach den gewöhnlichen Methoden direkt aus der Oxypropylbenzoësäure, anstatt des Aethers dieser Säure. Er schmilzt bei 53° und siedet bei 254°.

Natriumamalgam führt die Propenylbenzoësäure in Cuminsäure über.

Durch längeres Kochen mit conc. Salzsäure entsteht aus der Oxypropylbenzoësäure oder der Propenylbenzoësäure eine mit der letzteren isomere (oder polymere?) Säure. Diese ist in Wasser und Alkohol noch viel schwerer löslich, als die Propenylbenzoësäure. Sie entfärbt Brom nur sehr langsam und wird durch Natriumamalgam nicht verändert.

Ihr Silber und Bariumsalz entsprechen in der Zusammensetzung ganz den Salzen der Propenylbenzoësäure. Ihr Methyläther schmilzt bei 83° und ist sehr schwer flüchtig.

Phenylcrotonsäure, $C_{10}H_{10}O_2:C_6H_5\cdot CH:C\langle{}^{CH_3}_{CO_2H}$, ist durch Kochen von Benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium (PERKIN, Chem. soc. J. 1877 I., pag. 388), sowie durch Einwirkung von Natrium auf Propionsäure Benzyläther oder Benzylpropionsäure-Benzyläther gewonnen worden (CONRAD u. HODGKINSON, Ann. 193, pag. 315). Leicht löslich in Alkohol, Aether, sowie in siedendem Wasser, woraus sie in feinen Nadeln krystallisirt. Schmp. 82°.

Ihr Bariumsalz bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, welche Krystallwasser enthalten. Das Kaliumsalz krystallisirt in Prismen. Seine Lösung giebt mit Calcium-, Zink- und Silbersalzen krystallinische Niederschläge.

Mit Brom bildet die Säure ein bei 135° schmelzendes Additionsprodukt, eine Phenyldibrombuttersäure.

Isophenylcrotonsäure nennt PERKIN eine mit der vorigen isomere Säure, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, welche er beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium erhielt (Chem. soc. J. 1877 I., pag. 388). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, bei 83—84° schmelzenden Nadeln. Ihr Silbersalz ist ein voluminöser Niederschlag. Wird die Säure einige Minuten zum Sieden erhitzt, so entsteht unter Wasserabspaltung α-Naphtol (FITTIG, Ber. 16, pag. 43).

Cymolcarbonsäure, $C_{11}H_{14}O_2:C_6H_3\cdot \overset{1}{C_3H_7}\cdot \overset{4}{CH_3}\cdot \overset{5}{CO_2H}$. Bei der Destillation von cymolschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium entsteht das Nitril und hieraus durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge das bei 138—139° schmelzende Amid dieser Säure. (PATERNO u. FILETI, Gazz. chim. 1875, pag. 30). Aus dem Amid wurde durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° die in feinen Nadeln krystallisirende, bei 63° schmelzende Säure dargestellt (PATERNO u. SPICA, Gazz. chim. 1879, pag. 400).

Homocuminsäure, $C_{11}H_{14}O_2:C_6H_4\langle{}^{C_3H_7}_{CH_2\cdot CO_2H}$, (Para-Isopropylphenylessigsäure) ist aus ihrem Nitril, und dieses aus Cuminalkohol durch Ueberführung in sein Chlorid und Umsetzung mit Cyankalium dargestellt worden (ROSSI, Ann. Suppl. 1, pag. 139). Kleine Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Schmp. 52°. Unzersetzt destillirbar.

Das Kaliumsalz ist zerfliesslich; das Barium- und das Calciumsalz krystallisirt in Nadeln, das Magnesiumsalz in perlmutterglänzenden Schuppen.

Phenylvaleriansäuren, $C_{11}H_{14}O_2:C_6H_5\cdot C_4H_8\cdot CO_2H$.

1. Normale Phenylvaleriansäure, $C_6H_5\cdot(CH_2)_4\cdot CO_2H$, erhält man durch Erhitzen der Hydrocinnamenylacrylsäure mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung auf 160° (BAEYER u. JACKSON, Ber. 1880, pag. 122). Schwer löslich in heissem Wasser, daraus in rhombischen Blättern krystallisirend, die bei 58—59° schmelzen.

Bariumsalz schwer löslich, Silbersalz unlöslich.

2. Phenyläthylpropionsäure, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\langle{}^{C_2H_5}_{CO_2H}$, entsteht aus der

Phenylangelikasäure durch Natriumamalgam (BAEYER und JACKSON, Ber. 1880, pag. 118). Farbloses Oel, auch in Kältemischung nur dickflüssig werdend, bei 272° (uncorrig.) siedend.

Bariumsalz leicht löslich, nicht krystallisirbar; Silbersalz fast unlöslich.

Mit rauchender Salpetersäure bildet die Säure Nitroderivate, die nur zum Theil fest werden. Von diesen liefert die Orthonitrosäure bei der Reduction das dem Oxindol homologe Aethylhydrocarbostyril, $C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO \\ NH\text{———————}\end{cases}$, als eine bei 87—88° schmelzende, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn und in heissem Wasser schwer lösliche Krystallmasse. Durch Phosphorpentachlorid wird daraus Aethylchlorchinolin gebildet.

Cinnamenylacrylsäure, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Essigsäureanhydrid erhalten (PERKIN, Chem. soc. J. 1877 I., pag. 388). Schmp. 165—166°. Krystallisirt aus Alkohol in dünnen Tafeln. Schwer löslich in Petroleumäther.

Das Natriumsalz ist amorph, nur mässig leicht löslich. Seine Lösung giebt mit Calcium-, Barium- und Magnesiumsalzen krystallinische Niederschläge, fällt Kupfersalze hellgrün, Eisenchlorid hellbraun, Blei- und Silbersalze weiss.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam nimmt die Säure nur zwei Wasserstoffatome auf und bildet damit die

Hydrocinnamenylacrylsäure, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, (BAEYER u. JACKSON, Ber. 1880, pag. 122), welche in einer Kältemischung zu grossen, farblosen, in reinem Zustande bei 28—29° schmelzenden Blättern erstarrt. Die Säure gestattet die direkte Addition von Brom und von Bromwasserstoff.

Das Dibromid, $C_{11}H_{12}Br_2O_2$, lässt sich aus einem Gemenge von Petroleumäther mit wenig Chloroform in Prismen krystallisiren, die bei 108—109° schmelzen.

Die weitere Addition von Wasserstoff lässt sich nicht mittelst Natriumamalgam, sondern nur durch Jodwasserstoff bewirken.

Phenylangelikasäure, $C_6H_5\cdot CH:C\begin{cases}C_2H_5 \\ CO_2H\end{cases}$, entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit (Normal-)Butyrylchlorid (FITTIG u. BIEBER, Ann. 153, pag. 358), sowie durch Einwirkung von Natrium auf Buttersäure-Benzyläther (CONRAD und HODGKINSON, Ann. 193, pag. 319). Aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirbar, mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmp. 82°.

Ihr Barium- und Calciumsalz sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

PERKIN (Chem. soc. J. 1877 I., pag. 388), giebt für die aus Benzaldehyd durch Erhitzen mit Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natrium dargestellte Phenylangelikasäure den Schmelzpunkt 104° an. Das aus dem öligen Chlorid dieser Säure gewonnene Amid schmolz bei 128°.

Benzylisobuttersäure. Von dieser Säure ist nur der Benzyläther, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Natrium auf erwärmten Isobuttersäurebenzyläther (HODGKINSON, Ann. 201, pag. 166). Der Benzyläther ist ein bei ungefähr 285° siedendes Oel, welches sich nur sehr schwierig verseifen lässt und dabei nur Benzoësäure und Isobuttersäure liefert.

Cumenylacrylsäure, $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7 \\ CH:CH\cdot CO_2H\end{cases}$. Aus Cuminaldehyd und Essigsäureanhydrid erhalten (PERKIN, Chem. soc. J. 1877 I., pag. 388). Weisse Nadeln, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in heissem Eisessig.

Schmp. 157—158°. Zum Sieden erhitzt zerfällt die Säure in Kohlensäure und Isopropylvinylbenzol, ($C_{11}H_{14}$).

Das Ammoniaksalz bildet asbestähnliche Krystalle, das Natriumsalz eine undeutlich krystallinische Masse; beide sind nur mässig leicht löslich. Das schwer lösliche Calciumsalz krystallisirt in wasserfreien Nadeln. Bei 100° nimmt es schnell Sauerstoff aus der Luft auf; Salzsäure fallt dann aus seiner Lösung eine neue, leicht zersetzliche Säure. Barium- und Strontiumsalz, ($2H_2O$), erhält man als schwer lösliche Niederschläge. Die Schwermetallsalze sind meistens unlöslich.

Das Chlorid der Säure bildet eine krystallinische, bei ca. 25° schmelzende Masse; das Amid krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Tafeln, die bei 185—186° schmelzen.

Mit Natriumamalgam und Wasser liefert die Säure die

Cumenylpropionsäure, $C_6H_4\langle{}^{C_3H_7}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}$, die aus ihrer Eisessiglösung durch Wasser in glänzenden, bei 70° schmelzenden Schuppen gefällt wird.

Ihr Barium-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalz können durch Fällung erhalten werden.

Cumenylcrotonsäure, $C_6H_4\langle{}^{C_3H_7}_{CH:C\langle{}^{CH_3}_{CO_2H}}$, entsteht beim Erhitzen von Cuminaldehyd mit Propionsäureanhydrid (PERKIN, Chem. soc. J. 1877 I., pag. 388). Leicht löslich in Alkohol und heissem Petroleumäther, aus letzterem in schiefen Prismen krystallisirend. Schmp. 90—91°.

Cinnamenylangelikasäure, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C\langle{}^{C_2H_5}_{CO_2H}$. Aus Zimmtaldehyd und Buttersäureanhydrid gewonnen (PERKIN, l. c.). Schmp. 125—127°.

Cumenylangelikasäure, $C_6H_4\langle{}^{C_3H_7}_{CH:C\langle{}^{C_2H_5}_{CO_2H}}$. Aus Cuminaldehyd und Buttersäureanhydrid dargestellt. Krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, bei 123° schmelzenden Nadeln (PERKIN, l. c.).

Vulpinsäure, $C_{19}H_{14}O_5$. Bestandtheil der Wolfsflechte *(Cetraria vulpina)*, woraus sie zuerst von BÉBERT abgeschieden wurde (Journ. de Pharm. 17, pag. 696) und der gelben Wandflechte *(Parmelia parietina)* (STEIN, Journ. pr. Ch. 91, pag. 100; 93, pag. 366) (BOLLEY, Journ. pr. Ch. 93, pag. 354). Von MÖLLER und STRECKER (Ann. 113, pag. 56) näher untersucht.

Man gewinnt sie aus der Wolfsflechte durch Ausziehen mit sehr verdünnter Kalkmilch, Fällen des Filtrats durch Salzsäure und Krystallisiren des Niederschlags aus Aether oder heissem Alkohol. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt sie beim Abkühlen in gelben Nadeln, beim Verdunsten in gut ausgebildeten schwefelgelben Krystallen des monoklinen Systems. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in Chloroform. Schmp. 148° (SPIEGEL). In höherer Temperatur sublimirt die Säure in Blättchen. Sie schmeckt bitter.

Alkalien lösen die Vulpinsäure mit goldgelber, an der Luft sich nicht verändernder Farbe. Die Säure ist einbasisch.

Das Ammoniaksalz ($2H_2O$), Kaliumsalz ($1H_2O$) und Bariumsalz ($7H_2O$) krystallisiren in gelben Nadeln; das Silbersalz bildet einen wasserfreien, gelben Niederschlag.

Beim Kochen mit heiss gesättigter Barytlösung zerfällt die Vulpinsäure in Phenylessigsäure, Methylalkohol und Oxalsäure, beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. 1,05—1,15) bildet sie Methylalkohol, Kohlensäure und Oxatolylsäure (Dibenzylglycolsäure). Von SPIEGEL (Ber. 1880, pag. 1629) ist die Vulpinsäure als der saure Methyläther der zweibasischen Pulvinsäure erkannt worden (s. d.).

Piperinsäure, $C_6H_3\cdot\overset{1,2}{\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\rangle CH_2\right)}\cdot\overset{4}{C}H:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Das Kalium-

salz dieser Säure scheidet sich in gelblichen Blättchen aus, wenn Piperin mit alkoholischer Kalilauge anhaltend gekocht (v. BABO u. KELLER, Journ. pr. Chem. 72, pag. 53) und dadurch unter Wasseraufnahme in Piperinsäure und Piperidin gespalten wird: $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}O_4 + C_5H_{11}N$ (STRECKER, Ann. 105, pag. 317). Die durch Salzsäure aus der verdünnten Kaliumsalzlösung ausgeschiedene Säure bildet einen gelben, gallertartigen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelblich weisse, lange, feine Nadeln, welche bei 216—217°, nachdem sie aber einmal geschmolzen sind, constant schon bei 212—213° schmelzen (FITTIG u. MIELCK). Nahe über dem Schmelzpunkt sublimirt die Säure unter theilweiser Zersetzung. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem, noch schwerer in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Die Salze sind fast alle schwer löslich oder unlöslich. Kaliumsalz: rhombische Blätter, Natriumsalz: schwer lösliches Krystallpulver, Ammoniaksalz: atlasglänzende Blätter, Bariumsalz: mikroskopische, erst in 5000 Thln. kaltem Wasser lösliche Nadeln, deren Lösung durch Kohlensäure vollständig zersetzt wird. Calciumsalz ähnlich, etwas leichter löslich. Die Schwermetallsalze werden als Niederschläge erhalten.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Piperinsäure blutroth gefärbt. Mit nascirendem Wasserstoff giebt sie Hydropiperinsäure, $C_{12}H_{12}O_4$, mit Kaliumpermanganat Piperonal, $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>CH_2\right)\cdot CHO$, während Chromsäure sie vollständig verbrennt. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zerfällt sie in Essigsäure, Oxalsäure und Protocatechusäure. Mit Brom bildet die in kalt gehaltenem Schwefelkohlenstoff suspendirte Säure das Tetrabromid, $C_{12}H_{10}Br_4O_4$ (Tetrabrompiperhydronsäure), ein weisses Pulver, welches bei 160—165° unter lebhafter Zersetzung schmilzt. Dasselbe giebt mit verdünnter Natronlauge oder heisser Sodalösung Bromnatrium und Piperonal. mit kalter Sodalösung oder beim Kochen mit Wasser das Dibrompiperinid, ein aus Weingeist in glänzenden Prismen krystallisirendes, bei 136° schmelzendes lactidartiges Anhydrid von der Formel $C_{12}H_8Br_2O_4$.

Durch Einwirkung einer ätherischen Bromlösung auf Piperinsäure und Schütteln mit Sodalösung entsteht ein in perlmutterglänzenden Blättchen sich ausscheidendes Natriumsalz, $C_{12}H_9Br_4NaO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Salzsäure fällt aus seiner kalten Lösung die Tetrabromoxypiperhydronsäure, $C_{12}H_{10}Br_4O_5$, als flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, aus Weingeist krystallisirbar, bei 155° unter lebhafter Zersetzung schmelzend, mit Sodalösung in der Kälte wieder das schwer lösliche Natriumsalz, beim Kochen aber Monobrompiperonal gebend (FITTIG, Ann. 152, pag. 25; 159, pag. 129; 172, pag. 134).

Hydropiperinsäure, $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>CH_2\right)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Produkt der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Piperinsäure (FOSTER, Ann. 124, pag. 115). Wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus Alkohol oder heissem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirend. Schmp. 71° (FITTIG).

Das Ammoniaksalz krystallisirt leicht in glänzenden Schuppen. Calcium- und Bariumsalz sind in kaltem Wasser schwer löslich. Das Silbersalz ist ein fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag. Es existirt ein übersaures Kaliumsalz, $C_{12}H_{11}KO_4 + C_{12}H_{12}O_4$, sowie ein entsprechendes Ammoniaksalz, welche durch Wasser zersetzt werden. Der Aethyläther ist eine schwere, ölige Flüssigkeit.

Mit concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure giebt die

Hydropiperinsäure eine blutrothe Lösung. Mit verdünnter Salpetersäure entsteht neben viel Oxalsäure eine halbflüssige Nitrosäure.

Kaliumpermanganat oxydirt die Säure wesentlich zu Piperonal; Chromsäure verbrennt sie vollständig. In der Kalischmelze entsteht Protocatechusäure und Essigsäure.

Durch Natriumamalgam lässt sich kein weiterer Wasserstoff in die Hydropiperinsäure einführen; mit Brom aber addirt sich diese zu Dibrompiperhydronsäure, $C_{12}H_{12}Br_2O_4$. Diese ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, woraus sie in Drusen kleiner, bei 135—136° schmelzender Krystalle erhalten wird. Beim Erwärmen mit Natronlauge giebt sie kein Piperonal, sondern piperinsaures Natrium (FITTIG, Ann. 152, pag. 56; 172, pag. 158).

Piperonylsäure, $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH_2\right)\cdot CO_2H$ (Methylenprotocatechusäure). Die Säure wird erhalten durch Oxydation der Piperinsäure oder des daraus zunächst entstehenden Piperonals mittelst Kaliumpermanganat, sowie beim Kochen des Piperonals, ihres Aldehyds, mit alkoholischer Kalilauge (FITTIG u. MIELCK, Ann. 152, pag. 40). Synthetisch wurde sie durch Erhitzen von Protocatechusäure mit Methylenjodid und Kaliumhydroxyd dargestellt (FITTIG u. REMSEN, Ann. 168, pag. 93). Sie ist fertig enthalten in der Cotorinde (JOBST u. HESSE, Ber. 1878, pag. 1031). Aus den Lösungen ihrer Salze wird die Piperonylsäure als weisses, kaum krystallinisches Pulver gefällt. Sie ist auch in heissem Wasser, sowie in kaltem Alkohol und Aether nur wenig, in heissem Alkohol leichter löslich. Aus letzterem scheidet sie sich in nadelförmigen Krystallen aus. Durch Sublimation erhält man sie in grossen, derben, anscheinend monoklinen Prismen. Schmp. 228°.

Das Kaliumsalz ($1H_2O$), Natriumsalz ($1H_2O$) und Ammoniaksalz bilden leicht lösliche kleine Prismen. Das Calciumsalz, $(C_8H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln oder Blättchen, die sich bei 15° erst in 161 Thln. Wasser lösen, das Bariumsalz ($1H_2O$) aus heissem Wasser in harten, glänzenden Prismen, das in kaltem Wasser schwer lösliche Zinksalz in grossen Spiessen. Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, aus heissem Wasser in schmalen Blättchen krystallisirend. Das Kupfersalz ($1H_2O$) wird als lebhaft grüne, krystallinische, das Bleisalz ($1H_2O$) als weisse, krystallinische, das Eisenoxydsalz als hellbraune, amorphe Fällung erhalten.

Der Aethyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von fruchtätherartigem Geruch.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170° spaltet sich die Piperonylsäure in Protocatechusäure und Kohlenstoff. Wird nur Wasser angewandt, so ist eine Temperatur von über 200° erforderlich, und statt der Protocatechusäure treten deren Spaltungsprodukte: Brenzcatechin und Kohlensäure auf (FITTIG u. REMSEN, Ann. 168, pag. 96).

Durch Chromsäure wird die Piperonylsäure verbrannt, auch beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von etwas Oxalsäure zerstört. Wenn aber heisse concentrirte Salpetersäure nur sehr kurze Zeit einwirkt, so entstehen hauptsächlich Nitropiperonylsäure und Methylenmononitrobrenzcatechin. Beim Eintragen der Säure in eiskalte rauchende Salpetersäure wird Methylendinitrobrenzcatechin gebildet.

Nitropiperonylsäure, $C_6H_2(NO_2)\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH_2\right)\cdot CO_2H$, krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen, die in Wasser, namentlich in siedendem, ziemlich leicht löslich sind und bei 172° schmelzen. Ihre Lösung in Alkalilauge ist gelb und wird beim Kochen blutroth.

Die Salze sind z. Th. gut krystallisirbar. Das Silbersalz ist wasserfrei, Kalium- und Bleisalz enthalten 1 Mol., das Kupfersalz 4 Mol. Krystallwasser.

Mit Zinn und Salzsäure entsteht ein Amidoderivat, dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird. Seine salzsaure Verbindung krystallisirt gut, ist aber äusserst leicht veränderlich (JOBST u. HESSE, Ber. 1878, pag. 1031).

Brompiperonylsäure, durch Oxydation des Monobrompiperonals mit Kaliumpermanganat erhalten, bildet bei 204—205° schmelzende, unzersetzt sublimirbare Krystalle (FITTIG u. MIELCK, Ann. 172, pag. 158).

Amarsäure, $C_{46}H_{42}O_6$, neben Desoxybenzoïn beim Kochen von Benzamaron mit weingeistiger Kalilauge entstehend (ZININ, Chem. Centralbl. 1871, pag. 211; Ber. 1877, pag. 1735) krystallisirt aus Weingeist in dünnen, vierseitigen Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

Kaliumsalz, $C_{46}H_{40}K_2O_6$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es wird aus wässriger Lösung durch ätzende oder kohlensaure Alkalien als Oel ausgeschieden. Aus Aether kann es in Tafeln krystallisirt erhalten werden. Das Natriumsalz ($4H_2O$) krystallisirt aus Aether in mikroskopischen Nadeln oder in ziemlich dicken, rhombischen Tafeln, die selbst in trocknem Zustande leicht in jene Nadeln übergehen. Das Bariumsalz krystallisirt aus heissem, verdünnten Weingeist in Drusen rhombischer Tafeln, die an der Luft undurchsichtig werden und dann noch 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Calciumsalz, $C_{46}H_{40}CaO_6 + 2H_2O$, und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

Ein Anhydrid $C_{46}H_{38}O_4$ entsteht aus der Amarsäure durch Erhitzen auf 140—150°. Die anfangs harzartige Masse wird durch Uebergiessen mit Alkohol in Nadeln krystallisirt erhalten. Schmp. 140,5°.

Zu Homologen der Amarsäure gelangt man, wenn man das Alkali in Methyl-, Isobutyl- oder Amylalkohol gelöst auf das Benzamaron einwirken lässt. Genauer untersucht ist nur die Isobutylamarsäure, $C_{50}H_{50}O_6$. Sie ist in Wasser fast unlöslich, aus Alkohol in rhombischen Tafeln krystallisirbar. Bei 175—179° schmilzt sie unter Bildung eines anfangs harzartigen Anhydrids $C_{50}H_{46}O_4$, welches durch Uebergiessen mit Aether in eine hierin schwerer lösliche, krystallinische Form übergeführt wird und aus Alkohol in vierseitigen, bei 137° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Pyroamarsäure, $C_{16}H_{16}O_2$ (= Benzyläthylbenzoësäure: $C_6H_3 \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \cdot CO_2H$?) bildet sich neben Benzoësäure bei vorsichtigem Schmelzen der Amarsäure oder ihres Anhydrids mit Kaliumhydroxyd (ZININ, Ber. 1877, pag. 1735). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Aether; daraus beim Verdunsten in dicken, rhombischen Platten oder Prismen krystallisirend. Schmp. 94°.

Die Alkalisalze krystallisiren schlecht. Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Eindampfen seiner Lösung.

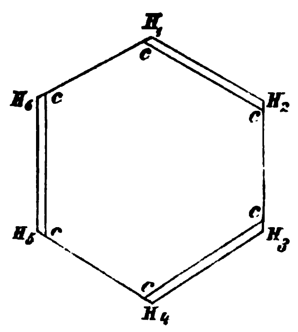
O. JACOBSEN.

Aromatische Verbindungen.*) Schon seit etwa 30 Jahren unterscheidet man neben der Gruppe der Fettkörper, d. h. derjenigen Verbindungen, welche mit den Fetten in näherer Beziehung stehen, die sogen. aromatischen Verbindungen, welche einen verhältnissmässig höheren Kohlenstoffgehalt besitzen und sich von aromatisch riechenden Oelen ableiten lassen. Im Jahre 1865 hat KEKULÉ die Ansicht aufgestellt, dass alle diese Körper, die damals schon in grosser Zahl bekannt waren, als Derivate des Benzols aufzufassen seien (1).

*) 1) Bulletin Soc. chim. III., pag. 98. Ann. Chem. 137, pag. 129. 2) Ann. Chem. 172, pag. 331; Ber. Ges. 8, pag. 535 u. 853 3) LADENBURG, Theorie d. aromatischen Verbindungen, Braunschweig 1876. 4) Ber. 2, pag. 140 u. 272 vergl. KEKULÉ, Ann. 162, pag. 77 u. LADENBURG, Ber. 5, pag. 322. 5) THOMSON, Ber. 13, pag. 2166 u. BARTH, Monatsh. I., pag. 869.

Heute ist dies wohl allgemein anerkannt und dadurch hat die Constitution des Benzols eine hervorragende Bedeutung gewonnen.

Ueber diese hat schon KEKULÉ sehr eingehende Betrachtungen angestellt und ist dabei zu der Hypothese gelangt, dass die 6 Kohlenstoffatome des Benzols eine geschlossene Kette bilden, deren einzelne Glieder abwechselnd durch 1 oder 2 Valenzen gebunden sind. Die nebenstehende Fig. 33 stellt diese Anschauung graphisch dar, und es hat wohl keine Formel eine solche Anwendung oder Verbreitung gefunden wie diese, welche gewöhnlich unter dem Namen Benzolsechseck bezeichnet wird.



(Ch. 33.)

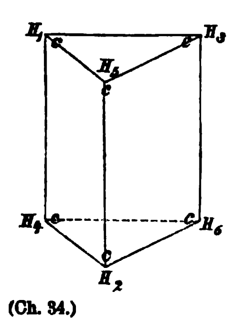
KEKULÉ hat aus dieser Formel zwei Sätze erschlossen, welche für die Constitution der aromatischen Verbindungen von grösster Wichtigkeit sind. Diese lauten:

1. Die 6 Wasserstoffatome des Benzols sind gleichwerthig, d. h. von allen Mono- und Pentasubstitutionsprodukten des Benzols ist nur eine Form möglich.

2. Für alle Bisubstitutionsprodukte existiren 3 isomere Formen.

Mit diesen Sätzen stimmten zur Zeit ihrer Aufstellung die Thatsachen im Allgemeinen überein, doch waren auch widersprechende Versuche bekannt.

LADENBURG (2) zeigte nun zunächst, dass diese entgegenstehenden Behauptungen auf Irrthümern beruhen. Es gelang ihm weiter, aus Thatsachen, die er z. Th. selbst auffand, z. Th. Anderen entlehnte, die obigen beiden Sätze zu beweisen (3). Schon früher hatte derselbe gezeigt, dass die von KEKULÉ aufgestellte Sechseckformel des Benzols (Fig. 33) mit diesen Sätzen nicht in vollständiger Uebereinstimmung stehe (4), während er andererseits darthun konnte, dass ein anderes Schema, jetzt unter dem Namen der Prismenformel des Benzols (Fig. 34) bekannt, diesen beiden Bedingungen vollständig Rechnung trägt. Freilich hat trotzdem, und obgleich auch andere Gründe zu Gunsten der Prismenformel vorgebracht wurden (5), die letztere keine grosse Verbreitung gefunden, und dies wohl hauptsächlich deshalb, weil sie weniger anschaulich ist als die Sechseckformel und weil sie nicht so elegant und einfach wie diese, die condensirten aromatischen Verbindungen wie Naphtalin, Anthracen, Phenantren etc. zu formuliren gestattet.



(Ch. 34.)

N o m e n c l a t u r u n d S c h r e i b w e i s e a r o m a t i s c h e r V e r b i n d u n g e n. Schon oben wurde darauf hingewiesen, dass die aromatischen Verbindungen sich vom Benzol ableiten und zwar dürfen die meisten als Substitutionsprodukte desselben angesehen werden. Man trägt dieser Thatsache bei der Formulirung vielfach Rechnung, indem man die Verbindungen so schreibt, dass sie als substituirte Benzole erscheinen, z. B. B e n z o ë s ä u r e $C_6H_5(CO_2H)$, Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$, Anilin $C_6H_5(NH_2)$ etc. Da nun aber schon bei den zweifach substituirten Benzolen und um so mehr bei den höher substituirten Isomerien vorkommen, so handelt es sich auch um ein Auseinanderhalten dieser Isomeren bei der Formulirung. Deshalb muss hier das Wesentlichste über die Isomerie bei aromatischen Verbindungen hervorgehoben werden, während für diejenigen, welche diesen Gegenstand eingehend studiren wollen, auf die Literatur verwiesen wird (3).

Schon oben sind zwei Sätze als für die Constitution des Benzols fundamental hervorgehoben. Daraus lassen sich ohne Schwierigkeit die Anzahl der Isomerien bei den verschiedenen Substitutionsprodukten des Benzols ableiten.

I. Bei den einfach substituirten Benzolen giebt es keine Isomerie.

II. Alle vom Benzol durch Vertretung zweier Wasserstoffatome entstehenden Verbindungen treten in 3 isomeren Formen auf. Man nennt diese je Ortho (o.)-, Meta (m.)- und Para (p.)-Verbindungen und bezeichnet sie beim Schreiben der Formeln derart, dass man neben die substituirenden Atome oder Atomgruppen Zahlen setzt, welche ihre relative Stellung (oder besser Beziehung) zu einander andeuten. Theoretische Betrachtungen, welche durch Thatsachen gestützt sind, haben dahin geführt (3) mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen zu können, dass den Orthoverbindungen die Bezeichnung (1.2) oder (1.6) zukommt, wobei die Zahlen dieselbe Bedeutung wie in den obigen Benzolformeln haben. Die Bezeichnung 1.2 sagt also aus, dass diejenigen Wasserstoffatome, welche bei den obigen Benzolformeln mit diesen Zahlen bezeichnet sind, durch die substituirenden Gruppen vertreten wurden.

Ebenso ist nachgewiesen, dass den Metaverbindungen die Bezeichnung (1.3) oder (1.5) zukommt, während die Paraverbindungen durch (1.4) dargestellt werden müssen.

III. Bei den Trisubstitutionsprodukten des Benzols hat man 3 Fälle zu unterscheiden:

a) Die 3 eintretenden Gruppen sind einander gleich. Dann hat man 3 Isomere, welche folgendermaassen bezeichnet werden:

1. (1.2.3) = (4.5.6) = (5.6.1) = etc.
2. (1.2.4) = (1.2.5) = etc.
3. (1.3.5) = 2.4.6.

b) Von den 3 eintretenden Atomgruppen sind zwei einander gleich und von der dritten verschieden, dann sind 6 Isomere möglich. Bei der gebräuchlichen Bezeichnungsweise ist unter 1 stets die zuerst geschriebene Atomgruppe zu verstehen, während die zweite Zahl sich auf die ihr gleiche Atomgruppe beziehen soll. Man hat dann:

1. 1.2.3 = 1.6.5 = etc.
2. 1.2.4 = 1.6.4 = etc.
3. 1.3.2 = 1.5.6 = etc.
4. 1.3.4 = 1.5.4 = etc.
5. 1.3.5 = 1.5.3 = etc.
6. 1.4.2 = 1.4.3 = etc.

c) Die 3 eintretenden Atomgruppen sind untereinander verschieden. Dann sind 10 Isomere möglich, deren Bezeichnung in ähnlicher Weise möglich ist.

IV. Bei Tetrasubstitutionsprodukten sind bei gleichen Substituenten 3 Isomere möglich, während unter derselben Voraussetzung sowohl von Penta- wie von Hexasubstitutionsprodukten nur je eine Form möglich ist. LADENBURG.

Arsen.*) As = 74,9. Molekulargewicht As_4 = 300, Dampfdichte = 10,6, wenn Luft = 1 oder 150, wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird.

*) 1) GMELIN-KRAUT's Handb. 2) V. MEYER, Ber. 12, pag. 1117. 3) A. BUCHNER, N. Rep. Pharm. 22, pag. 265. 4) E. REICHARDT, Arch. Pharm. [3] 17, 1, pag. 291. 5) J. OGIER, C. r. 87, pag. 210. 6) JANOVSKY, Ber. 6, pag. 216. 7) WIEDERHOLD, POGG. 118, pag. 615. 8) CONECHY, Chem. N. 41, pag. 189. 9) F. SELMI, Monit. scient. [3] 8, pag. 1012. O. JOHNSON, Chem. N. 38, pag. 301). 10) DE CLERMONT u. FROMMEL. 11) E. FISCHER, Ber. 13, pag. 1778. 12) FRESENIUS, Qualitative u. quantitative Analyse.

Schwefelarsen und das gewöhnlich »Arsenik« genannte Anhydrid der arsenigen Säure, welche als Naturprodukte vorkommen, waren schon im Alterthum bekannt und den Namen Arsenicon erwähnt bereits DIOSKORIDES. Das Element Arsen wurde jedoch erst von SCHRÖDER im Jahre 1694 und später (1733) von BRANDES durch Reduction des Arseniks erhalten.

Das Arsen ist ein sehr weit verbreitetes Element und findet sich z. B. in sehr vielen Mineralquellen, im Meerwasser, in den Steinkohlen u. s. w. in nicht ganz unerheblichen Mengen. Verarbeitungswürdig für die Gewinnung des Arsens ist jedoch nur der aus gediegenem Arsen bestehende Scherbenkobalt oder Fliegenstein aus dem Erzgebirge und manche Erze, in welchen das Arsen an Kobalt, Nickel, Kupfer, Eisen oder Schwefel gebunden ist.

Die wichtigsten Arsenerze sind: Arsenikkies $FeAsS$ und Fe_2AsS_2; Speiskobalt $CoAs_2$; Glanzkobalt $CoAsS$; Kupfernickel $NiAs$; ferner die kupferhaltigen Fahlerze, das Realgar As_2S_2 und das Auripigment oder Operment As_2S_3. Arsenigsäure-Anhydrid bildet oft als ein secundäres Produkt Ausblühungen auf den Erzen; auch Salze der Arsensäure finden sich in der Natur.

Das rohe, metallische Arsen, welches Handelsgegenstand ist, besteht entweder aus gediegenem Arsen, dem Scherbenkobalt, oder dem Destillationsprodukt der Arsenkiese, welche am besten unter Zusatz von Eisen erhitzt werden. Letzteres zerlegt die Dämpfe des Schwefelarsens, indem es sich mit dem Schwefel verbindet. Die Destillation wird in thönernen Röhren vorgenommen, welche sich in einem Galeerenofen befinden und mit als Vorlagen dienenden Röhren aus Eisenblech versehen sind. Zur Reinigung unterwirft man das durch Waschen mit Chlorwasser vom Arsenik befreite Rohprodukt der Sublimation in Tiegeln oder Glasretorten.

Auf frischer Bruchfläche besitzt das Arsen Farbe und Metallglanz des Eisens, an feuchter Luft überzieht es sich jedoch bald mit einer schwärzlichen Haut. Es krystallisirt in rhomboëdrischer Form und ist mit Antimon und Tellur isomorph. Wird Arsen in einem indifferenten Gasstrom sublimirt, so erscheint bei 450° ausser einem aus Kryställchen gebildeten Sublimat, noch ein schwarzes amorphes und ein graues, aus kleinen Kügelchen gebildetes Pulver. Diese auch bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch Glühhitze sich bildenden Modificationen gehen beim stärkeren Erhitzen in krystallisirtes Arsen über (CONECHY) (8). — Das elementare Arsen oxydirt sich beim Aufbewahren unter lufthaltigem Wasser und giebt an dasselbe arsenige Säure ab. An der Luft stark erhitzt, verbrennt das Arsen mit weisser Flamme unter Ausstossung eines knoblauchartig riechenden, weissen Rauches, welcher aus Arsenik besteht.

Beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure oder Königswasser, sowie beim Schmelzen mit Nitraten oder Chloraten wird das Arsen leicht zu Arsensäure oxydirt, dagegen greifen es verdünnte Säuren oder Alkalilaugen nicht an. Mit Kalium, Natrium, Magnesium, Kupfer und Nickel vereinigt sich das Arsen beim Schmelzen zu Arsenmetallen, von welchen diejenigen der Alkalien und alkalischen Erdmetalle durch Wasser unter Entwicklung von Arsenwasserstoff zersetzt werden.

Arsenigsäure-Anhydrid, As_4O_6, auch Arsentrioxyd genannt, ist das gewöhnlich mit der Bezeichnung Arsenik oder weisser Arsenik belegte furchtbare Gift. Es bildet sich beim Erhitzen des Arsens oder arsenhaltiger Erze an der Luft und wird deshalb beim Rösten der Arsenkiese in den Hüttenwerken gewonnen. Die zu diesem Prozess verwendeten Oefen sind gewöhnlich muffelförmig gebaut, so dass die Feuergase unter der Sohle und über der Wölbung des Ofens hinstreichen und so ihre Wärme abgeben, ohne sich selbst den Arsenik-

dämpfen beizumischen, da letztere sonst theilweise zu Arsen reducirt werden würden. Durch Oeffnungen, welche an der Vorderseite des Ofens angebracht sind, tritt Luft ein, oxydirt die Erze und geht mit Arsenikdampf beladen durch einen Kanal am hinteren Ende des Ofens in die »Giftfänge« genannten gemauerten Kammern, welche meist übereinander in einem thurmartigen Gebäude angeordnet sind. In diesen Giftthürmen verdichtet sich das Arsenik in Form eines weissen Pulvers, des sogen. Giftmehls.

Durch Sublimation wird Letzteres gereinigt und dabei, wenn die Vorlage warm genug gehalten wird, zum grossen Theil als eine fast farblose, völlig amorphe, glasartige Masse erhalten. Allmählich trübt sich jedoch dieses Glas von Aussen nach Innen und wird porzellanartig weiss; eine Umwandlung, welche auf dem Uebergang des amorphen Arseniks in die krystallinische Modification beruht. Bei langsamer Sublimation des Arseniks besteht das Sublimat aus kleinen, glänzenden Reguläroctaëdern, was zum Nachweis benutzt werden kann, doch kann die Verbindung aus wässriger Lösung auch in rhombischen Prismen krystallisirt erhalten werden und ist also ebenso wie das Antimonoxyd Sb_2O_3 dimorph. Nach F. SELMI (9) verflüchtigt sich das Arsenik schon bei 100—125° ziemlich merklich. Die Dampfdichte des Arseniks ist nach MITSCHERLICH bei 571° und nach neueren Untersuchungen von V. MEYER (2) selbst bei 1560° eine der Formel As_4O_6 entsprechende, weshalb die früher angenommene Formel As_2O_3 verworfen werden muss.

Wasser löst das Arsenik nur schwierig; 1 Th. amorphes Arsenik wird nach A. BUCHNER (3) bei eintägiger Berührung von etwa 108 Thln. Wasser von 15° gelöst, während die krystallinische Modification 355 Thle. erfordert. 1 Th. krystallinisches Arsenik bleibt jedoch in 46 Thln. Wasser von 15° gelöst, wenn die Lösung zuvor in der Siedhitze vorgenommen wurde. Bei gleichem Verfahren bleibt 1 Th. amorphes Arsenik in etwa 30 Thln. Wasser gelöst. Die Löslichkeitsverhältnisse konnten nicht schärfer beobachtet werden, da die beiden Modificationen in einander übergehen. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süsslich, röthet blaues Lakmuspapier und enthält wahrscheinlidh die eigentliche arsenige Säure, $As(OH)_3$, beim Verdunsten bleibt jedoch das Anhydrid, As_4O_6, zurück.

Salzsäure löst den Arsenik viel leichter und reichlicher als Wasser. Die glasige Modification wird dabei besonders reich aufgenommen und aus einer solchen heiss bereiteten Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, deren Bildung von einem im Dunkeln sichtbaren Funkensprühen begleitet ist. Da eine Lösung des krystallisirten Anhydrids diese Lichterscheinung nicht zeigt, so steht ihr Auftreten wohl mit dem Uebergang der amorphen Modification des Arseniks in die krystallisirte in Beziehung.

Die giftigen Wirkungen der arsenigen Säure sind bekannt; sie erstrecken sich auch auf die Pflanzen. Im thierischen Organismus wirkt der Arsenik am raschesten, wenn es unmittelbar in das Blut gebracht wird und erzeugt dabei eigenthümliche Nervenzufälle. Im Magen veranlasst das Gift lokale Entzündungen und Magenbrennen, ferner Erbrechen und Kolik, wobei schreckliches Angstgefühl, Irrereden, convulsivische Bewegungen, bis schliesslich nach einigen Stunden oder Tagen der Tod eintritt. Doch sind Fälle bekannt, bei welchen in Folge des Genusses einer sehr grossen Dosis Arsenik, alles Gift durch das sofort erfolgte heftige Erbrechen entfernt wurde und Genesung eintrat, während eine geringere Dosis sicher den Tod bewirkt haben würde. Als Gegenmittel dient ein frisch bereitetes Gemenge von Eisenchloridlösung mit überschüssiger Magnesia, dessen

Wirksamkeit auf der Vereinigung der arsenigen Säure mit dem Eisenhydroxyd und der Magnesia zu unlöslichen Verbindungen beruht (BUNSEN).

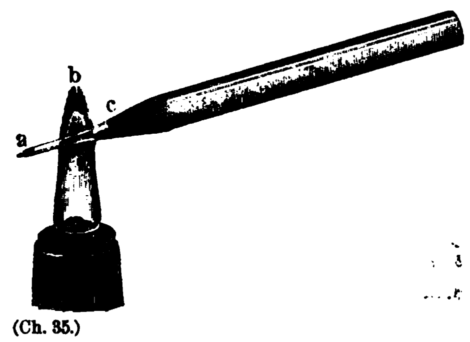
In alkalischen Laugen löst sich das Arsenigsäure-Anhydrid leicht, indem sich Salze der arsenigen Säure bilden. In Ammoniak ist es gleichfalls löslich, doch hinterbleibt beim Abdampfen der Lösung wiederum nur das Anhydrid, während Ammoniak entweicht.

Die wässrige Lösung der arsenigen Säure wird durch Schwefelwasserstoff nur gelb gefärbt, nicht gefällt; erst auf Zusatz einer Säure, z. B. von Salzsäure scheidet sich das Arsen als Arsentrisulfid aus, ein gelber Niederschlag, der durch seine Löslichkeit in Ammoniak, Ammoniumsulfid und Ammoniumcarbonat charakterisirt ist.

Die Salze der arsenigen Säure, Arsenite genannt, sind ausser den Alkalisalzen unlöslich oder schwer löslich in Wasser. Solche Salze entstehen durch Fällung der betreffenden Metalllösungen durch arsenigsaure Alkalien und werden von Salzsäure unter Zersetzung gelöst. Beim Glühen zerfallen die meisten Arsenite, wobei entweder arsenige Säure oder Arsen verdampft. In letzterem Fall hinterbleibt ein arsensaures Salz.

Die Lösungen der arsenigsauren Alkalien liefern mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber, mit Kupfersulfat eine gelbgrüne Fällung von Kupferarsenit; die Salzlösungen der alkalischen Erdmetalle, sowie die Bleisalze werden weiss gefällt. Wird eine stark alkalische Arseniklösung mit etwas Kupfersulfat versetzt, so findet keine Ausscheidung von Kupferhydroxyd statt, beim Erhitzen fällt aber aus der klaren blauen Lösung Kupferoxydul als rother Niederschlag aus, während die arsenige Säure in Arsensäure übergeht. — Eine mit viel Salzsäure vermischte Arsenitlösung erleidet beim Erhitzen mit blankem Kupfer eine Reduction zu metallischem Arsen, welches auf dem Kupfer einen aus Arsenkupfer bestehenden grauen Ueberzug erzeugt. Diese Reaction ist ihrer Empfindlichkeit wegen zum Nachweis geringer Arsenmengen anwendbar.

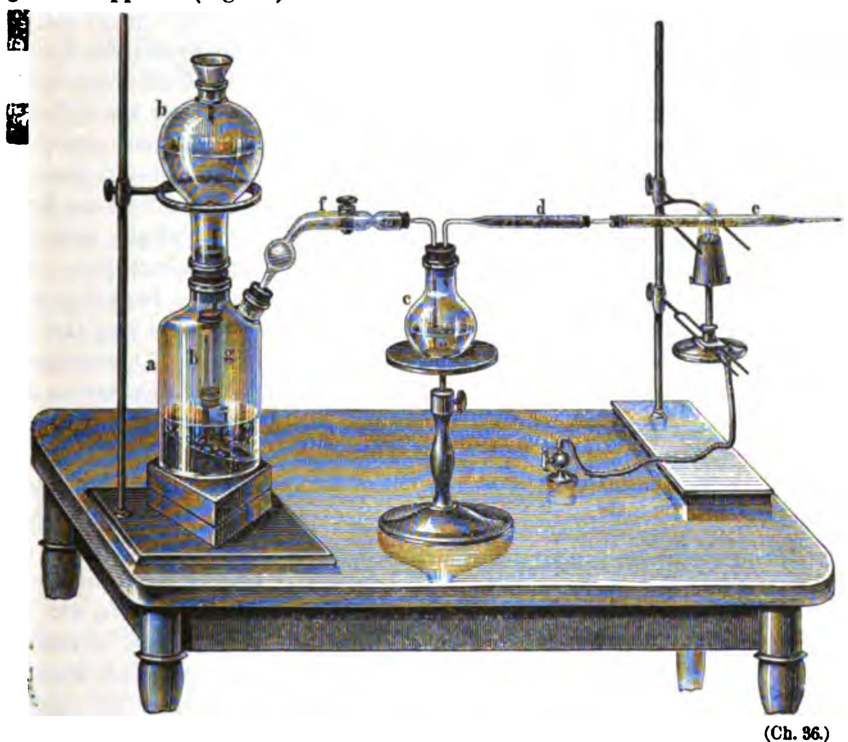
Die Reduction des Arseniks zu elementarem Arsen geschieht äusserst leicht auf trocknem Weg, wenn man die Arsenikdämpfe über glühende Kohle streichen lässt. Zur Erkennung des Arsenigsäure-Anhydrids, wenn es als solches vorliegt, eignet sich ein solcher Reductionsversuch besonders. Die zu prüfende Substanz wird in die geschlossene Spitze *a* eines Glasröhrchens Fig. 35 gebracht, ein Holzkohlensplitter etwas weiter vorn in den ausgezogenen Theil der Röhre gelegt und diese nun zunächst an der Stelle erhitzt, an welcher die Kohle liegt. Sobald letztere glüht, wird auch die Substanz erhitzt, so dass die Arsenikdämpfe gezwungen sind, über die glühende Kohle zu streichen. Oberhalb derselben bei *c* verdichtet sich das metallische Arsen zu einem braunschwarzen, metallglänzenden Sublimat, dem sogen. Arsenspiegel. Arsenite, sowie Schwefelarsen lassen sich ebenfalls reduciren, wenn man sie mit einem trocknen Gemisch von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Cyankalium in einem Glasröhrchen, welches unten zu einer kleinen Kugel aufgeblasen ist, zusammenschmilzt. Es ist selbstverständlich, dass die zu prüfende Substanz keine organischen Stoffe enthalten darf, welche beim Erhitzen theerige Produkte abgeben. Sollte beim Beginn



(Ch. 35.)

des Erwärmens noch etwas Feuchtigkeit entweichen, so sind die weiter oben condensirten Wassertröpfchen durch Fliesspapier wegzunehmen. Bei starkem Erhitzen, am besten mit Hilfe des Löthrohrs bildet sich im kälteren Theil der Röhre ein Arsenspiegel. — Diese Methode, welche sich zur Nachweisung des Arsens besonders eignet, da Antimonverbindungen bei gleicher Behandlung keinen Spiegel liefern, wird empfindlicher, wenn die Reduction in einem langsamen Kohlensäurestrom ausgeführt wird, weil in diesem Fall das Verbrennen des Arsens zu Arsenik ausgeschlossen ist.

Zur Ausführung dieser Prüfung dient der von FRESENIUS und VON BABO angegebene Apparat (Fig. 36).

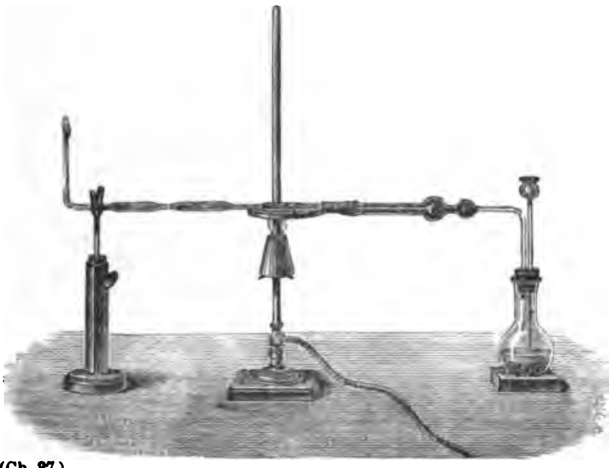


(Ch. 36.)

Das in einem constant wirkenden Kohlensäure-Apparat *ab* (welcher auch durch eine andere Vorrichtung ersetzt werden kann, insofern sie nur einen regulirbaren Gasstrom liefert) erzeugte Gas wird zunächst durch Wasser gewaschen und dann in einer Chlorcalciumröhre *d* getrocknet, worauf es in die leere Reductionsröhre *e* gelangt. Letztere wird nun, während der Gasstrom sie durchfliesst, eine Viertelstunde lang zum Glühen erhitzt. Zeigt sich dann gegen das äussere Röhrenende hin kein dunkler Spiegel, so sind die angewandten Materialien rein. Nun wird die wohlgetrocknete, aus Substanz, Cyankalium und Natriumcarbonat bestehende Mischung mit Hilfe einer Rinne aus Kartenpapier in die Mitte der Röhre gebracht, zunächst zur Austreibung der etwa noch vorhandenen Feuchtigkeit schwach erwärmt, worauf dann mit einer Flamme die mit *e* bezeichnete Stelle und erst dann gleichzeitig mit einer zweiten Flamme das etwas weiter stromauf befindliche Gemenge zum starken Glühen erhitzt wird, während ein sehr langsamer Gasstrom den Apparat durchstreicht.

Von noch grösserer Empfindlichkeit ist die Nachweisung des Arsens mit

Hülfe nascirenden Wasserstoffs und die Erzeugung von Arsenflecken durch Erhitzen oder unvollständige Verbrennung des entstandenen Arsenwasserstoffs. Diese von MARSH angegebene und nach ihm benannte Methode erfordert jedoch das Arsen in Form von arsenig- oder arsensauren Salzen, da andere Arsenverbindungen durch nascirenden Wasserstoff nicht völlig in Arsenwasserstoff übergeführt werden. Beim Gang der analytischen oder gerichtlichen Untersuchung wird aber meist das Arsen als Sulfür erhalten, dessen Identität festzustellen ist. Dieses Sulfür, resp. der auf Arsen zu prüfende durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wird durch Abdampfen mit rauchender Salpetersäure vollständig oxydirt und dann die Säure durch Abdampfen zum grössten Theil entfernt. Hierauf neutralisirt man mit Natronlauge, fügt gepulvertes Natriumcarbonat und -nitrat zu und erhitzt das Gemisch langsam im Porzellantiegel bis die Masse zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit geschmolzen ist. Nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgelaugt, wobei etwa vorhandenes Antimon als unlösliches, antimonsaures Natrium zurückbleibt. Die das Arsen als Arseniat enthaltende Lösung wird vorsichtig mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure soweit eingedampft, dass schwere, weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, ein Zeichen, dass alle Salpetersäure, welche den Reductionsprocess stören würde, entfernt ist. Den Inhalt des Schälchens löst man in etwas Wasser und bringt diese Lösung in den bereits vorgerichteten MARSH'schen Apparat. Derselbe besteht aus einer sehr kleinen Wasserstoffentwicklungsflasche, Fig. 37, aus welcher das Gas durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre in eine an mehreren Stellen verengte Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase strömt. Dass zur Beschickung des Apparats nur völlig arsenfreie Materialien angewandt werden dürfen ist selbstverständlich, ebenso dass man vor dem Zusatz der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit sich von der Reinheit derselben und des Apparates überzeugt. Die Gasentwicklung ist bei Anwendung chemisch reinen Zinks äusserst langsam, lässt sich aber durch Einwerfen einiger Platindrähte (oder durch Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung) sehr beschleunigen. Die Prüfung des Apparates geschieht dadurch, dass man nach Austreibung der Luft durch das Wasserstoffgas letzteres entzündet und weisse Porzellanschälchen in die Flamme hält, so dass diese breit gedrückt wird: es darf sich keine Spur eines dunklen Fleckes zeigen. Hierauf erhitzt man eine Stelle der schwer schmelzbaren Röhre mit der Gasflamme während einer halben Stunde zum Glühen und lässt das sich entwickelnde Gas durchstreichen. Auch hier darf kein dunkler Beschlag im Inneren der Röhre erscheinen. Zur Ausführung des eigentlichen Versuchs erneuert man den Inhalt des Apparates und event. der Chlorcalciumröhre mit denselben Materialien, prüft nochmals in der angegebenen Weise die Flamme und durch Erhitzen der Röhre während kürzerer



(Ch. 37.)

Zeit und giesst dann die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit langsam durch die Trichterröhre in den Wasserstoffapparat. Sogleich oder nach einigen Minuten bildet sich bei Anwesenheit von Arsen hinter der erhitzten Stelle der Röhre ein braunschwarzer Arsenspiegel. Lässt man hierauf die Röhre erkalten, so zeigt das entweichende Gas den charakteristischen Knoblauchgeruch und liefert beim Anzünden eine fahle bläulichweisse Flamme, welche an hineingehaltene Porzellanschälchen schwarzbraune, glänzende Arsenflecken absetzt. —

Um annähernd sämmtliches in Form von Arsenwasserstoff auftretendes Arsen zu gewinnen, kann man schliesslich das Gas in Silbernitratlösung einleiten. Es tritt hierbei Abscheidung von metallischem Silber ein, während arsenige Säure in Lösung geht und nach der Entfernung des in Lösung gebliebenen Silbers durch Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs gefällt werden kann.

Als sehr sichere Methode zur Erkennung und Bestimmung des Arsens empfahl E. REICHARDT (4), das Arsen- resp. Antimonwasserstoff enthaltende Gas in stark salpetersaure Silbernitratlösung zu leiten, dann durch direkten Zusatz von Bromwasser die arsenige Säure zu oxydiren und nach der Entfernung des Bromsilbers die Arsensäure durch Ammoniak und Magnesiamischung zu fällen, wobei etwa vorhandene Antimonsäure in Lösung bleibt.

Bei gerichtlichen Untersuchungen müssen alle Operationen mit grosser Gewissenhaftigkeit und Sorgfalt ausgeführt werden und unter Anwendung vieler Vorsichtsmaassregeln, welche einerseits die Empfindlichkeit der Reaction sichern und andererseits jeden Irrthum absolut ausschliessen; insbesondere müssen die erhaltenen Arsenspiegel und -flecken noch hinsichtlich ihrer Identität geprüft werden.

Die den Arsenspiegeln ähnlichen Antimonspiegel unterscheiden sich von jenen durch ihre schwärzere Farbe, geringere Flüchtigkeit und durch ihre Unlöslichkeit in kein freies Chlor enthaltender Chlorkalk- oder Chlornatronlösung, welche die Arsenflecken sogleich auflöst.

Arsensäure-Anhydrid oder Arsenpentoxyd As_2O_5.

Wird Arsensäure bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt, so entweicht Wasser und Arsenpentoxyd bleibt als weisse Masse zurück, welche bei stärkerem Erhitzen in Arsenigsäure-Anhydrid und Sauerstoff zerfällt.

In Wasser löst sich das Pentoxyd langsam zu Arsensäure, AsO_4H_3, giebt aber mit Chlorwasserstoff kein dem Pentoxyd entsprechendes Pentachlorid, sondern unter Chlorentwicklung nur Arsentrichlorid.

Arsensäure. Arseniksäure.

Arsensäure, AsO_4H_3, bildet sich beim Auflösen des Anhydrids in Wasser, sowie bei Einwirkung von Salpetersäure auf Arsenigsäure-Anhydrid. Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich nadelförmige Kryställchen der Arsensäure, AsO_4H_3, ab. Dampft man jedoch die syrupdicke Lösung der Arsensäure bei 140—180° ein, so bestehen die nun gebildeten Krystalle aus Pyroarsensäure, $As_2O_7H_4$, und wird längere Zeit auf 200° und darüber erhitzt, so tritt abermals Wasserdampf aus und die beim Erkalten erstarrende Masse besitzt nun die Zusammensetzung einer Metaarsensäure, $AsO_2 \cdot OH$. Pyro- und Metasäure lösen sich in Wasser auf, gehen aber dabei in die dreibasische Orthoarsensäure, AsO_4H_3, über.

Arsensäure ist für den thierischen Organismus ein heftiges Gift, steht aber in dieser Beziehung dem Arsenik nach. — Zu Reagentien verhält sie sich folgendermaassen: Ihre Lösung wird durch schweflige Säure und auch durch

Schwefelwasserstoff zu arseniger Säure reducirt; Schwefelwasserstoff fällt bei längerer Digestion oder in der Wärme Arsentrisulfid, welches mit Schwefel gemischt ist. Ammoniumsulfid bewirkt in Arsensäurelösung keinen Niederschlag. Nascirender Wasserstoff, z. B. mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, reducirt die Arsensäure und bildet Arsenwasserstoff.

Die Arsensäure bildet wie die Orthophosphorsäure drei Reihen von Salzen, neutrale, einfach saure und zweifach saure. Die einfach sauren Salze liefern beim Glühen pyroarsensaure Salze, die zweifach sauren dagegen metaarsensaure Salze. — Die Orthoarseniate der Alkalien sind in Wasser löslich, unlöslich sind dagegen die neutralen Salze der alkalischen Erden, der Erden und die Schwermetallsalze; Mineralsäuren lösen auch diese Verbindungen. Chlorcalcium und Bleiacetat fällen die Lösung eines Alkaliarseniats weiss, der mit Silbernitrat erzeugte Niederschlag ist rothbraun, derjenige der Kupfersalze blau. Eisenoxydsalze fällen bräunlich weisses arsensaures Eisenoxyd und auch gefälltes Eisenhydroxyd vermag die Arsensäure aus ihren Lösungen niederzuschlagen.

In der Technik findet die Arsensäure zur Gewinnung des Fuchsins Anwendung. Aus den arsenige Säure enthaltenden Fabrikationsrückständen kann das Arsen durch einen Sublimationsprozess bei Luftzutritt als weisser Arsenik wiedergewonnen werden.

Arsenwasserstoff.

Zwei Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff sind bekannt, eine gasförmige und eine feste.

Arsenwasserstoffgas, AsH_3.

Dieses dem Ammoniak und Phosphorwasserstoff analog zusammengesetzte Gas bildet sich wie erwähnt, wenn eine Sauerstoffverbindung des Arsens mit nascirendem Wasserstoff zusammentrifft. Wenn arsenige Säure oder Arsensäure oder ein Salz dieser Säuren zu Zink gebracht wird, welches mit verdünnter Schwefelsäure, oder zu Aluminium, welches mit Kalilauge übergossen ist, so mischt sich sofort Arsenwasserstoff dem entweichenden Wasserstoff bei.*) In reinem Zustand wird das Gas jedoch durch Auflösen von Arsenmetallen in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Arsenzink, Zn_2As_3, eine durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile darstellbare Legirung kann zu jenem Zweck Verwendung finden. Arsennatrium, welches durch Erhitzen von Natrium in dem vom MARSH'schen Apparat gelieferten, arsenhaltigen Gase gewonnen wird, giebt schon beim Behandeln mit Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure reines Arsenwasserstoff.

Das Gas ist äusserst giftig und das Einathmen kleinster Mengen insbesondere des aus Arsenmetallen dargestellten reinen Gases kann den Tod herbeiführen. Aehnlich dem Ammoniak und Phosphorwasserstoff ist auch der Arsenwasserstoff durch einen charakteristischen Geruch ausgezeichnet, der im höchsten Grade widerlich genannt zu werden verdient. Das Gas zeigt nach DUMAS das spec. Gew. 2,695 und wird bei —40° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Die Bildungswärme ist nach OGIER (5) — 11700 Cal., also negativ, woraus sich das leichte Zerfallen des Gases in seine Bestandtheile erklärt, wenn dasselbe wie beim MARSH'schen Versuch eine glühende Röhre passirt. Das Entstehen eines Arsenspiegels beweist die Anwesenheit von Arsenwasserstoff mit grösster Schärfe.

Leitet man das Arsenwasserstoffgas über erhitztes Natrium oder Zinn, so entstehen Arsenmetalle unter Abscheidung von Wasserstoff. — An der Luft lässt

*) Antimonverbindungen geben mit Aluminium und Kalilauge keinen Antimonwasserstoff (O. JOHNSON) (10).

sich das Arsenwasserstoff entzünden und verbrennt mit bläulichweisser Flamme und unter Ausstossung eines weissen Rauches von Arsenigsäure-Anhydrid. Führt man einen kalten Gegenstand, z. B. eine Porzellanplatte in die Flamme, so condensirt sich auf derselben der Arsendampf zu einem schwarzbraunen Fleck — eine Erscheinung, welche ebenfalls zur Erkennung des Arsenwasserstoffs im MARSH'schen Apparat dient. Das Gas fällt viele Metalle aus ihren Lösungen entweder als solche oder als Arsenide; so schlägt es aus Silbernitratlösung schwarzes metallisches Silber nieder, während gleichzeitig ein Theil des Arsens als arsenige Säure in Lösung geht. Bei Antimonwasserstoff wird das Antimon völlig abgeschieden, so dass die über dem Niederschlag von Antimonsilber befindliche Flüssigkeit ganz frei von Antimon ist. Kupferlösung absorbirt reinen Arsenwasserstoff vollständig unter Bildung von Kupferarsenür, Cu_3As_2; Quecksilber- und Goldchlorid werden gleichfalls gefällt. — Eine Lösung von übermangansaurem Kalium oxydirt das Arsenwasserstoffgas und die Haloide zersetzen es, indem sie sich sowohl mit dem Wasserstoff wie mit dem Arsen vereinigen.

Fester Arsenwasserstoff.

Die Existenz eines solchen Körpers scheint sicher zu stehen, nicht aber seine Zusammensetzung. JANOVSKY (6) erhielt beim Zusammentreffen von Natriumarsenid, Na_3As, mit Wasser ausser gasförmigem Arsenwasserstoff auch einen braunen, pulvrigen Körper, welcher die Zusammensetzung As_2H_2 besass. WIEDERHOLD (7) gab an, beim Auflösen einer Arsenzinklegirung aus 1 Th. Arsen und 5 Thln. Zink in verdünnter Schwefelsäure ein rothbraunes Pulver erhalten zu haben, welches der Formel As_4H_2 entsprechend zusammengesetzt war, doch hatte JANOVSKY bei diesem Verfahren nur metallisches Arsen erhalten können.

Die quantitative Bestimmung

des Arsens kann auf volumetrischem und gewichtsanalytischem Weg erfolgen (12).

Arsenige Säure resp. lösliche Arsenite lassen sich nach MOHR in schwach alkalischer Lösung mit Jodlösung titriren, wobei die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt wird; Zusatz von Stärkekleister lässt das Vorhandensein überschüssigen Jods erkennen. Die arsenhaltige Lösung muss mit Natriumcarbonat resp. Salzsäure zuvor neutralisirt und dann mit reinem Natriumbicarbonat versetzt werden, worauf man ein wenig Stärkekleister zufügt und dann die titrirte Jodlösung, bis eben die blaue Farbe eintritt. Je acht Atome Jod, welche zur Oxydation verbraucht wurden, weisen die Anwesenheit von einem Molekül Arsenigsäure-Anhydrid nach.

Nach BUNSEN's Methode kocht man eine abgewogene Menge Kaliumbichromat unter Zusatz der die arsenige Säure enthaltenden Flüssigkeit mit Salzsäure, fängt das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auf und bestimmt die ausgeschiedene Jodmenge durch Titrirung mit schwefliger Säure oder unterschwefligsaurem Natrium. Da die arsenige Säure resp. das gebildete Arsentrichlorid zu Pentachlorid umgewandelt wird, so gelangt eine entsprechende Menge Chlor in das Jodkalium weniger, als das Kaliumbichromat sonst geliefert haben würde.

Neuerdings hat E. FISCHER (11) eine zweckmässige Modification des von SCHNEIDER u. TYFE angegebenen Verfahrens empfohlen, bei welchem die arsenige Säure enthaltende Flüssigkeit mit Eisenchlorür und Salzsäure destillirt wird. Das ins Destillat übergehende Arsentrichlorid wird dann mit Jod titrirt.

Auf gewichtsanalytischem Weg wird das Arsen entweder als Arsentrisulfid, As_2S_3, oder als arsensaures Salz bestimmt.

Ist der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Sulfürniederschlag frei von fremden Metallen und von Schwefel, so kann man ihn nach dem Trocknen bei 100° direkt wiegen. Andernfalls ist der Niederschlag mit stark rauchender Salpetersäure zu oxydiren und das Arsen als Arsensäure zu bestimmen. Diese Bestimmung geschieht häufig analog der Phosphorsäurebestimmung durch Fällen der mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten kalten Lösung durch eine mit viel Chlorammonium vermischte Magnesiumsulfatlösung, wobei ein weisser Niederschlag von arsensaurem Ammonium-Magnesium entsteht, welcher nach zwölfstündigem Stehen unter der Flüssigkeit abfiltrirt und nach dem Trocknen bei 105—110° gewogen wird. Auch durch Fällung der ammoniakalisch gemachten Arsensäurelösung mit Uranacetat erhält man einen constant zusammengesetzten Niederschlag, welcher 28,71 § Arsenpentoxyd, As_2O_5, enthält, und aus dessen Gewicht das vorhandene Arsen zu berechnen ist.

Die Trennung des Arsens von sonstigen mit ihm gemeinschaftlich vorkommenden Elementen geschieht bei der quantitativen Analyse auf sehr verschiedene Weise, je nach der Natur der begleitenden Stoffe, meist erhält man bei diesen Scheidungen schliesslich das Arsen gemischt mit dem ihm sehr ähnlichen Antimon und es gilt insbesondere diese beiden Elemente von einander zu trennen. Entweder oxydirt man die Sulfide mit Salzsäure und Kaliumchlorat oder mit Königswasser, fügt Weinsäure zu und fällt das Arsen als Ammonium-Magnesiumarseniat, wobei das Antimon in Lösung bleibt — oder man dampft nach BUNSEN die durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhaltene Lösung zur Zerstörung des Kaliumchlorats wiederholt mit verdünnter Salzsäure ein, verdünnt, fällt mit Schwefelwasserstoffwasser das Antimon und vertreibt durch einen stürmischen Luftstrom den überschüssigen Schwefelwasserstoff, worauf der aus Antimonpentasulfid bestehende Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und schliesslich nach dem Trocknen bei 110° gewogen wird; die im Filtrat enthaltene Arsensäure wird nach einer der angegebenen Methoden bestimmt.

DE CLERMONT und FROMMEL (10) haben neuerdings beobachtet, dass Arsensulfür durch Kochen mit Wasser Schwefelwasserstoff entwickelt, während arsenige Säure in Lösung geht. Durch längeres Kochen der mit Schwefelarsen gemischten Sulfide anderer Metalle mit Wasser unter Einleitung eines Luftstroms zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gelingt es, das Arsen allein in Lösung zu bringen, während die anderen Metallsulfide zurückbleiben. Diese Methode soll sich besonders zur Trennung des Arsens von Antimon und Zinn eignen.

Die oben erwähnte Bestimmungsmethode des Arsen nach der FISCHER'schen Modification giebt auch bei Gegenwart von Antimon, Zinn und anderen Metallen genaue Resultate. — HEUMANN.

Asche.*) Asche nennt man den nichtflüchtigen, unverbrennlichen Rückstand, welchen pflanzliche oder thierische Substanzen bei ihrer Verbrennung hinterlassen. Abgesehen von einzelnen Kohletheilchen, welche gewöhnlich in der Asche enthalten sind, aber durch längeres Glühen derselben an der Luft völlig verbrannt werden können, besteht die Asche nur aus mineralischen Stoffen, welche in der verbrannten Substanz theils in fester, theils in gelöster Form enthalten waren, doch enthält die Asche niemals sämmtliche unverbrennliche Bestandtheile der

*) S. FRESENIUS, Quantitative Analyse. GRANDEAU, Agriculturchemische Analyse. BUNSEN, Aschenanalyse in Annalen der Oenologie. Heidelberg 1869 und Z. anal. Ch. 9, 283.

ursprünglichen Substanz, da in Folge der höheren Temperatur Theile der Asche verflüchtigt oder durch die austretenden Gase mechanisch fortgerissen werden und auch unter den Mineralbestandtheilen selbst oft Reactionen eintreten, welche die Austreibung eines oder des anderen Bestandtheils zur Folge haben. Andererseits werden durch den Verbrennungsprocess selbst mancherlei Produkte erzeugt, welche in der Asche zurückbleiben. So werden die Salze der organischen Säuren und die Nitrate in Carbonate verwandelt, Sulfate durch die Wirkung der glühenden Kohle zu Sulfiden reducirt, sowie Cyanide und Cyanate in Folge der Einwirkung der Alkalicarbonate auf stickstoffhaltige Kohle gebildet.

Die gewöhnlichen Bestandtheile der Aschen thierischer und pflanzlicher Stoffe sind die Carbonate, Chloride, Sulfate, Sulfide, Phosphate und Silicate der Alkalimetalle, des Calciums, Magnesiums, Eisens und Mangans. Häufig kommen auch Bromide, Jodide und Fluoride vor, sowie die Metalle Aluminium, Kupfer und Zink.

Für die Kenntniss der Ernährung der Thiere und Pflanzen ist es von grösster Wichtigkeit die in dem betreffenden organisirten Körper oder in einzelnen seiner Theile enthaltenen anorganischen Stoffe zu ermitteln, aber es ist aus dem oben Gesagten klar, dass die bei der Verbrennung hinterbleibende Asche uns nur ein sehr unvollkommenes Bild von der Qualität und Quantität der mineralischen Stoffe bietet, und dass wir nur mit grosser Vorsicht aus der Analyse einer Asche auf die Natur der in der organisirten Substanz vorhanden gewesenen Mineralstoffe schliessen dürfen. Darum wurden viele Versuche ausgeführt, welche die Trennung der anorganischen Bestandtheile von den organischen durch eine weniger tiefgreifende Reaction als den Verbrennungsprocess zum Ziele hatten. So gelingt es die organischen Stoffe ziemlich vollständig dadurch zu zerstören, dass man die Substanz in siedende Salzsäure einträgt und chlorsaures Kalium in kleinen Mengen zufügt. Das sich entwickelnde Chlor und Chlordioxyd bewirkt eine durchgreifende Oxydation der organischen Stoffe, so dass in vielen Fällen eine klare Lösung erhalten wird. Auch durch Behandlung von Pflanzentheilen mit verdünnter Salpetersäure können fast alle Mineralbestandtheile in Lösung gebracht und dann durch Filtration von der Zellsubstanz getrennt werden, aber während bei diesen Methoden zwar eine Verflüchtigung von Mineralbestandtheilen weit eher vermieden wird, als bei der Verbrennung durch Feuer, bewirken die zugefügten Reagentien wiederum andere tiefgreifende Veränderungen in der Bindungsweise der Mineralbestandtheile, so dass auch aus diesen Methoden Schlüsse über die Art der Bindung der Mineralstoffe in der organisirten Substanz kaum zu ziehen sind.

Während viele anorganische Stoffe eine wichtige Rolle im thierischen oder pflanzlichen Organismus spielen, und dann in den Aschen stets zu finden sind, begegnen wir häufig nicht unbedeutenden Mengen anderer Mineralbestandtheile in den Pflanzen, welche als zufällige, von der Natur des Standorts herrührende anzusehen sind.

Alkalisalze finden sich stets in allen Pflanzen, doch herrscht in den See- und Strandpflanzen das Natrium, in den Binnenlandpflanzen das Kalium vor; geringe Mengen von Lithium und Rubidium konnten mit Hülfe der Spectralanalyse ebenfalls in vielen Aschen gefunden werden. In den Aschen thierischer Substanzen treffen wir stets Chloride und Schwefelverbindungen, denn die thierischen Säfte sind reich an Kochsalz, und der Schwefel bildet einen wesentlichen Bestandtheil der Eiweisskörper; auch phosphorsaure Salze sind gewöhnlich in den Aschen thierischer Stoffe reichlich enthalten.

Kieselsäure findet sich regelmässig in den Pflanzen, zuweilen z. B. in *Equisetum*, in den Gramineen etc. in sehr bedeutender Menge. So enthält die Asche des Schachtelhalm's bis 97% Kieselsäure, diejenige des Stroh's bis 70%.

Zur Herstellung einer Asche, aus deren Analyse bestimmte Schlüsse auf die Mineralbestandtheile der betreffenden Substanz gezogen werden sollen, muss das Object zunächst von Staub und Sand gereinigt sein, dann muss vor Allem verhütet werden, dass fremde Stoffe z. B. Flugasche des verwendeten Brennmaterials das Object verunreinigen. Die zu den Analysen nöthige Aschenmenge beträgt 5 bis 6 Grm., zu deren Erlangung in der Regel mehrere hundert Grm. der Substanz — je nach deren Gehalt an Mineralstoffen — verbrannt werden müssen. Um die Verbrennung zu beschleunigen, setzt man oft Ammoniumnitrat, Quecksilberoxyd oder Platinschwamm zu; um das Entweichen des Schwefels zu vermeiden, wird Baryt oder Natriumcarbonat beigemischt.

Die gewöhnlichste Art der Einäscherung ist die Verbrennung in einer thönernen Muffel, welche in einem Kohlen- oder Gasofen zur beginnenden Rothgluth erhitzt wird, während ein langsamer Luftzug durch die unteren Löcher des die vordere Oeffnung schliessenden Thondeckels eintritt, und entweder durch eine besondere Abzugsöffnung in der Muffel oder durch die oberen Löcher des vorgesetzten Deckels ins Freie tritt. Die zuvor getrocknete Substanz wird in einer Platin- oder Porzellanschale in die Muffel gestellt und diese, solange noch Dämpfe entweichen, schwach erhitzt, später aber stärker um die Kohle wegzubrennen. F. SCHULZE empfahl, die Einäscherung in einer Platinschale über der Gasflamme auszuführen und zur Erzeugung eines ruhigen Luftzugs einen Glascylinder auf ein über die Schale gelegtes Drahtdreieck aus Platin zu stellen.

Es liesse sich wohl erwarten, dass die Asche ein und derselben Substanz eine constante Zusammensetzung zeigt, doch ist es im Gegentheil ziemlich schwierig, identisch zusammengesetzte Aschen von demselben Körper zu erhalten, da je nach der Höhe der Temperatur und der Art des Erhitzens verschiedene Verluste entstehen, welche bald den einen bald den anderen Bestandtheil treffen. BUNSEN schlug vor, um wenigstens die zum Theil entwichene Kohlensäure der Carbonate wieder gleichmässig zu ergänzen, die Asche in Wasser zu suspendiren, Kohlensäure einzuleiten und die Flüssigkeit hierauf zur Trockne zu verdampfen, wobei etwa entstandene Bicarbonate in normale Carbonate verwandelt werden.

Die Analyse selbst wird nach BUNSEN in der Art ausgeführt, dass man die in Wasser löslichen und die darin unlöslichen Aschenbestandtheile für sich analysirt. Der wässrige Auszug wird in fünf Theile getheilt, von welchen je ein Theil zur Bestimmung der Schwefelsäure, des Chlors, der Alkalien und der Kohlensäure dient, während im letzten Antheil Calcium, Magnesium und Phosphorsäure bestimmt werden. Der in Wasser unlösliche Theil wird in zwei Antheile geschieden. Den einen Theil schliesst man durch rauchende Salpetersäure auf und bestimmt nach Beseitigung der Kieselsäure die Phosphorsäure; im Filtrat ist dann noch durch Fällung mit Ammoniak Aluminium und Eisen, durch Ammoniumsulfid das Mangan auszufällen und endlich noch Magnesium und Calcium zu bestimmen. Der Rest der in Wasser unlöslichen Substanz wird zur Bestimmung der Kohlensäure, der Schwefelsäure und der Kieselsäure mit Salzsäure behandelt.

FRESENIUS und WILL, MITSCHERLICH, WITTSTEIN, KNOP, REICHARDT und noch viele andere Chemiker haben Vorschriften zur Aschenanalyse gegeben, doch mag das skizzirte Verfahren hier genügen.

Zur Berechnung der analytischen Ergebnisse ist man bestrebt die

Elemente in der Art zu binden, wie sie in Wirklichkeit in der Asche vorhanden sind. Sand und Kohle werden daher zunächst in Abzug gebracht, da sie nicht zu den Bestandtheilen einer reinen Asche gehören; das Chlor ist mit der nöthigen Menge Natrium resp. Kalium zu vereinigen und das Mangan als Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 in Rechnung zu ziehen. Soll das Resultat für die Asche als solche charakteristisch sein, so ist die Kohlensäure nach FRESENIUS als wesentlicher Bestandtheil mit anzuführen, dagegen wird sie als unwesentlich gleichzeitig mit Kohle und Sand in Abzug gebracht, wenn das Resultat als Ausdruck der anorganischen Bestandtheile dienen soll, welche der verbrannte organische Gegenstand enthielt. Es ist daher zweckmässig die analytischen Ergebnisse in dieser doppelten Weise berechnet zusammenzustellen. — HEUMANN.

Asphalt.*) Unter dem Namen Asphalt versteht man einerseits eine Anzahl von Repräsentanten aus der Gruppe der natürlichen Erdharze, andererseits bezeichnet man mit demselben Worte auch wohl die, bei der Destillation des Steinkohlentheers in den Retorten zurückbleibenden zähflüssigen, beim Erkalten starr werdenden Massen.

Natürlicher Asphalt. Von den seitens der Mineralogen zu der Gruppe der »Erdharze« gezählten Körpern steht das Erdöl (Petroleum, Bergöl, Steinöl, Naphta) in naher genetischer Beziehung zu dem eigentlichen Asphalt, wie auch zu dem in Europa häufigeren Elaterit, dem elastischen Erdpech, denn nach der Ansicht der Geologen sollen diese durch Oxydation des Erdöls entstanden sein. In der That sind auch die Uebergänge vom flüssigen Erdöl bis zum festen Asphalt mit allen möglichen Zwischenstadien (Theer, Pech etc.) schon vielfach beobachtet worden. — Der eigentliche Asphalt findet sich namentlich am todten Meer, im Theersee auf Trinidad und bei Coxitambo in Peru. Das an diesen Orten in Klumpen gewonnene Material ist fast reiner Asphalt und kann direkt in den Handel gebracht werden. — In Europa wird hauptsächlich das zweite, dem Asphalt sehr nahe stehende Erdharz, der Elaterit oder Bergtheer gewonnen, und zwar kommt er vor als bituminöser Kalk und Schiefer, ferner als Asphaltstein, ein Gemisch von Erdharz mit Dolomit oder Kalkstein, und endlich

*) I. Natürlicher Asphalt. Monographien: 1) R. KAYSER, Unters. über nat. Asphalte Nürnberg 1879 bei FR. KORN. 2) L. MEYN: der Asphalt u. seine Bedeutung f. d. Strassenbau grosser Städte, Halle 1872, Waisenhausbuchhandlung. 3) F. F. Freiherr v. DÜCKER: Petroleum u. Asphalt in Deutschland. 2. Aufl. Minden 1881. J. CC. Bruns. Abhandlungen: BOUSSINGAULT, J.-B. Compt. Rend. III. 1836, pag. 375 oder LIEBIG, Ann. XXIII., pag. 261; Ann. de Chim. et Phys. LXXII, pag. 442 oder LIEBIG's Ann. XXXV, pag. 354. EBELMEN: Ann. des Mines XV 1839, pag. 523. REGNAULT: Ann. de Chim. LXVI, pag. 337 oder LIEBIG's Ann. XXV, pag. 246. VÖLCKEL: LIEBIG, Ann. 87, pag. 139; Wien, Acad. Ber. 55, 2, pag. 564 oder LIEBIG, Ann. 143, pag. 267; Journ. f. pr. Chem. 103, pag. 201. KARMARSCH: Mitthlg. d. Gew.-Ver. f. Hannov. 1844. WETHERILL: Sill. Ann. Jour. [2] 17, pag. 130. KERSTEN: Journ. f. pr. Chem. 35, pag. 271. STROMEYER: N. Jahrb. d. Min. 1862, pag. 883. S. P. PECKHAM: Americ. Chemist. 1873 IV, pag. 6. L. VIDEKY: Zeitschr. d. österr. Ingenieur- u. Archit.-Ver. 1872, pag. 426 oder DINGL. polyt. Journ. CCVII, pag. 240. 328. JALOUREAU: WAGNER, J.-B. 1873, pag. 772. A. PRINCE: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, pag. 1297.

II. Künstlicher Asphalt: WRIGHT, Berl. Ber. 1871, pag. 893. BRESSON: Berl. Ber. 1872, pag. 442. W. R. LAKE: Berl. Ber. 1872, pag. 442. J. ROGER u. G. M. SOARES, Berl. Ber. 1872, pag. 443. PENDER u. RAE, Berl. Ber. 1872, pag. 736. C. HÄUSSERMANN: Würtemb. Gew.-Bl. 1878 oder Indust.-Bl. f. 1878, pag. 338. DAGEZAN: DINGL., polyt. Journ. 232, pag. 547. A. M. GOBIN: Chemik.-Ztg. 1879, pag. 210. BOUTIGNY: Revue industr. 1879, pag. 54 od. Chem. Ztg. 1879, pag. 206. GREEN: Berl. Ber. 1877, pag. 894a. BENNETT u. WATT, 1874, pag. 195.

in Gängen oder Spalten in mehr oder minder zähflüssigem Zustande. Fundorte für den Elaterit sind: Pechelbronn, Hatten und Lobsann im Elsass, ferner Limmer, Ahlem, Velber und andere Orte der Provinz Hannover, sowie mehrere Stellen des nordwestlichen Deutschlands. Die bei Weitem bedeutendsten Fundstätten sind Val de Travers im Canton Neuenburg und Seyssel im Departement de l'Ain.

Der reine Asphalt ist dunkelbraun bis schwarz gefärbt, er zeigt einen muscheligen, glänzenden Bruch, hat die Härte = 2 und das spec. Gew. = 1,1—1,2. Bei 100° C. schmilzt er und verbrennt bei höherer Temperatur an der Luft mit stark russender Flamme. In Wasser und verd. Säuren ist er absolut unlöslich, etwas löslich in Alkali, Aether und Alkohol, leicht und vollkommen löslich aber in Terpentinöl.

Das Erdpech ist bald zähflüssig oder schmierig, bald fest und spröde, von harzartigem Aussehen und muscheligem Bruch. Das reine Produkt ist etwas leichter als Wasser, in natürlichem Zustande, d. h. mit feinen Gesteinsmassen durchsetzt, kann sein spec. Gew. jedoch bis auf 1,6 steigen. Gegen Wärme und Lösungsmittel verhält es sich analog dem reinen Asphalt.

Die Zusammensetzung der Erdharze ist, wie aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht, eine sehr verschiedene; durchweg enthalten sie Kohlenstoff, Wasserstoff, etwas Sauerstoff und einige enthalten Stickstoff. In nachstehender Analyse I finden sich die Zahlen für das Pechelbronner zähe Erdharz, II ist »Jungfernharz« desselben Fundortes, beide von BOUSSINGAULT untersucht, No. III giebt die Zusammensetzung von Cuba-Asphalt nach REGNAULT, No. IV Erdharz von Bastennes, No. V ein Harz von Pont Navey, beide nach EBELMEN:

	I	II	III	IV	V
Kohlenstoff	88·0	88·0	81·5	85·7	65·9
Wasserstoff	12·0	11·0	9·6	9·6	7·3
Sauerstoff	0	0	9·0	2·9	25·4
Stickstoff	0	1·6	9·0	1·8	1·3.

Die näheren Bestandtheile des Asphalts sind bislang noch wenig erforscht. BOUSSINGAULT hat durch Destillation aus Pechelbronner Erdpech »Petrolen«, $C_{20}H_{32}$, spec. Gew. 0.891, Siedepunkt etwa 280°, und das »Asphalten«, $C_{20}H_{32}O_3$, eine feste, schwarze, asphaltartige Masse, Beginn des Schmelzens bei 300° dargestellt, doch müssen diese schon als Zersetzungsprodukte der ursprünglichen Asphaltbestandtheile aufgefasst werden. Als letztere sind vielmehr verschiedene harzige und bituminöse Stoffe anzusehen.

Der Asphalt kann je nach der Beschaffenheit seines Rohmaterials in verschiedener Weise rein gewonnen werden. Es geschieht das entweder durch Aussaigern in besonderen Oefen, wie auf der Insel Brazza bei Venedig, oder man bringt den Asphaltstein in zerkleinertem Zustande in heisses Wasser und schöpft, nachdem Steine und Sand sich zu Boden gesenkt haben, das geschmolzene Erdpech oben ab, trocknet es durch weiteres Erhitzen und bringt es schliesslich in die bekannte Brodform; diese Methode ist die in Seyssel und Pechelbronn gebräuchliche. Der bei Lobsann gewonnene bituminöse Schiefer lässt, in heisses Wasser gebracht, den Asphalt als schwammige, nicht geschmolzene Masse an die Oberfläche treten. Man nimmt es ab, erhitzt bis zum Schmelzen und formt das getrocknete Harz.

Künstlicher Asphalt. Bei Destillation des Steinkohlentheers bleibt in den Blasen ein Rückstand, welcher ähnliche Eigenschaften wie der natürliche Asphalt besitzt, und den man deshalb künstlichen Asphalt genannt hat. Er wird auch häufig anstatt dieses verwendet, noch häufiger mit demselben gemischt verarbeitet. Je nachdem man die Destillation in den Theerblasen mehr oder weniger weit treibt, resultirt das Material in mehr oder weniger festem Zustande. Zur Gewinnung eines weichen Asphalts wird der Blasenrückstand, aus welchem man die sehr werthvollen zuletzt übergehenden Anthracenöle möglichst vollständig auszubeuten strebt, vor seinem Ablassen noch mit etwas billigen, schweren Oelen gemischt. Der Theer liefert dabei ca. $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ seines Gewichtes an Asphalt. Auch den Rückstand des Braunkohlentheers kann man auf Asphalt verarbeiten.

Die Verwendung des natürlichen wie des künstlichen Asphaltes ist eine sehr vielfache. Er wird benützt zum Belegen von Strassen, Trottoirs etc., zur Herstellung von Dächern und Isolirschichten zum Schutz gegen Mauerfeuchtigkeit, als Anstrich von Schiffen, Wasserleitungsröhren und Brückenpfählen, zur Anfertigung von Dachpappen, zum Tränken von Tuchen, zum undurchlässig machen von Back- und Sandsteinen, wie auch zur Leuchtgasbereitung etc. Der künstliche Asphalt wird insbesondere auch als Bindemittel bei der Briquette-Fabrikation verwendet.

Asphalt-Kitt oder -Mastix. Man pflegt den Asphalt in Rücksicht auf seine Haltbarkeit nicht rein, sondern gemischt mit Sand, Kies, Kalkstein etc. als sogen. Asphaltkitt anzuwenden. Die einfachste Art der Herstellung desselben ist die, dass man in Kesseln den Asphalt mit mehr oder weniger, je nach Art der Verwendung, von gröblich gemahlenem bituminösen Kalkstein, Kreide oder Sand zusammenschmilzt und mischt, und dann in Brode oder Platten formt.

Im Canton Neuenburg wird Mastix durch Zusammenschmelzen von pulverisirtem Asphaltstein mit 3 Thln. reinem Mineraltheer (Goudron minéral) von Dax gewonnen.

Soll Mastix aus künstlichem Asphalt hergestellt werden, so lässt man das Pech aus den Destillirblasen noch warm in angeheizte gusseiserne Kessel fliessen, in denen es mit gröblich gemahlener, scharf getrockneter und noch heisser Kreide oder mit ebenso vorbereitetem bituminösen Kalk oder Jurakalk gemischt wird. Um eine möglichst innige Mischung der Materialien zu erzielen, bedient man sich mit Vortheil des BABONCAU'schen Kessels mit Rührvorrichtung.

Bei der Herstellung von Asphaltpflaster verwendet man jetzt den Asphalt in 3 Formen, 1. als Asphaltkitt, 2. als comprimirten oder gewalzten Asphalt, 3. als Asphaltbeton. —

1. Der an Ort und Stelle aus reinem Asphalt erst hergestellte oder der fertige zerkleinerte Asphaltkitt wird in einen Kessel gebracht, in dem vorher 3 Thle. reines Erdpech geschmolzen sind, mit diesem gut gemischt, nochmals 1 Th. Erdharz zugesetzt und nun eine »Füllung« von Kies, Flusssand, Kalkstein etc. in Stückchen von 5—10 Millim. Durchmesser mit dem Asphalt verrührt. Das heisse Material wird auf einer vorher sorglich geglätteten und getrockneten Unterlage mit Holzschabern ausgebreitet und auf der Oberfläche entweder mit Sand (taloché) oder mit feinem Kies (granité) glatt verrieben.

2. Comprimirter oder gewalzter Asphalt. Der Asphalt hat die Eigenschaft, in der Hitze, ehe er schmilzt, zu einem trocknen Pulver zu zerfallen und dieses kann durch genügenden Druck bei niederer Temperatur in eine zusammenklebende, feste Masse verwandelt werden. Man erhitzt einen 3 Meter hohen, 1 Meter im Lichten messenden cylindrischen Ofen, der im Innern eine stehende Schnecke und radiale Rührer hat, auf 300°, versetzt Rührer und Schnecke in ziemlich starke Drehung und giebt nun von oben Asphalt in Stücken von etwa 8 Centim. Durchmesser in den Ofen; am andern Ende verlassen sie denselben als zerfallenes etwa 140° heisses Pulver. Das Pulver wird in besonderen Transportkästen zur Arbeitsstelle gebracht und wird noch heiss auf der glatten trocknen Unterlage mit heissen Schaufeln rasch ausgebreitet, von den Rändern aus zunächst mit Handstampfen fest gestampft und endlich mit Walzen comprimirt, wobei ein Schwinden der Schicht um 20—25 $\%$ ihrer Höhe eintritt. Das Pflaster ist nach 5—6 Stunden begehbar. Am geeignetsten für diese Art der Pflasterung ist der Asphalt von Val de Travers.

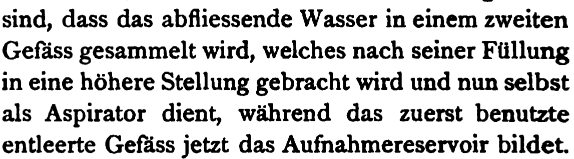
3. Asphalt-Beton ist eine Mischung von zerkleinerten möglichst scharfkantigen Steinen mit Mastix, die namentlich zur Fundamentirung an feuchten Orten, sowie bei Wasserbauten Verwendung findet. Man mischt hierzu 95 Thle. Mastix mit 5 Thln. Erdharz und 150 Thln. Füllung aus scharfkantigem Kies oder Steinen. ENGLER.

Aspirator.*) Mit diesem Namen wird eine Vorrichtung belegt, welche dazu dient, mit Hülfe einer bewegten Flüssigkeitsmasse einen luftverdünnten Raum

*) 1) BUNSEN, Ann. 148, pag. 267. S. auch TOLLENS, Ber. 9, pag. 1539. HAGENBECK, GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, Anorg. Ch. I, pag. 244. 2) ARZBERGER u. ZULKOWSKY, Ann. 176, pag. 327. 3) LINNEMANN, Ann. 177, pag. 295. HIMLY, Ber. 6, pag. 1401. SCHOBER, Z. anal. Ch. 1878, pag. 177. CHRISTIANSEN, POGG. 146, pag. 155 u. DINGL., Pol. J. 205, pag. 190. FISCHER, DINGL., Pol. J. 221, pag. 136 u. Ber. 9, pag. 747. JAGN., Ber. 5, pag. 328 u. Ann. 166, pag. 208. FOOTE, Sill. Amer. J. [3] 360, Ann. 4, pag. 253. BACH, J. pr. Ch. [2] 11, pag. 479 und DINGL., Pol. J. 217, pag. 504. SWAN, Ch. News 36, pag. 95. E. RENNARD, Russ. Z. für

zu erzeugen. Als einfachste Form eines Aspirators erscheint ein oben und unten tubulirtes und mit Wasser gefülltes Gefäss, aus dessen unterer Oeffnung das Wasser ausfliesst und hierdurch ein Einsaugen von Luft durch die obere Oeffnung bewirkt. Verbindet man letztere luftdicht mit einem Gefäss oder einem System von Gefässen, Röhren etc. so wird der Druck in diesem ebenfalls vermindert. — Um aus einem solchen Aspirator das Wasser möglichst vollständig zum Ausfluss zu bringen, gibt man dem Behälter einen nach unten trichterförmig zulaufenden Boden. Die Saugkraft eines derartigen Apparates ist gleich dem Gewicht der hängenden Wassersäule von der Oberfläche des Wassers bis zu seiner Austrittsstelle gerechnet; da aber während des Abfliessens das Niveau fortwährend sinkt, so vermindert sich die Saugkraft in gleichem Maass. Jeder gewöhnliche Laboratoriumgasometer kann als Aspirator benutzt werden, indem man unten Wasser abfliessen lässt und die zu evacuirenden Gefässe mit der oberen Seitenöffnung verbindet. —

Um die öftere Erneuerung des Wassers in solchen Aspiratoren zu umgehen, wurden verschiedene Apparate construirt, welche wesentlich darauf begründet sind, dass das abfliessende Wasser in einem zweiten Gefäss gesammelt wird, welches nach seiner Füllung in eine höhere Stellung gebracht wird und nun selbst als Aspirator dient, während das zuerst benutzte entleerte Gefäss jetzt das Aufnahmereservoir bildet.



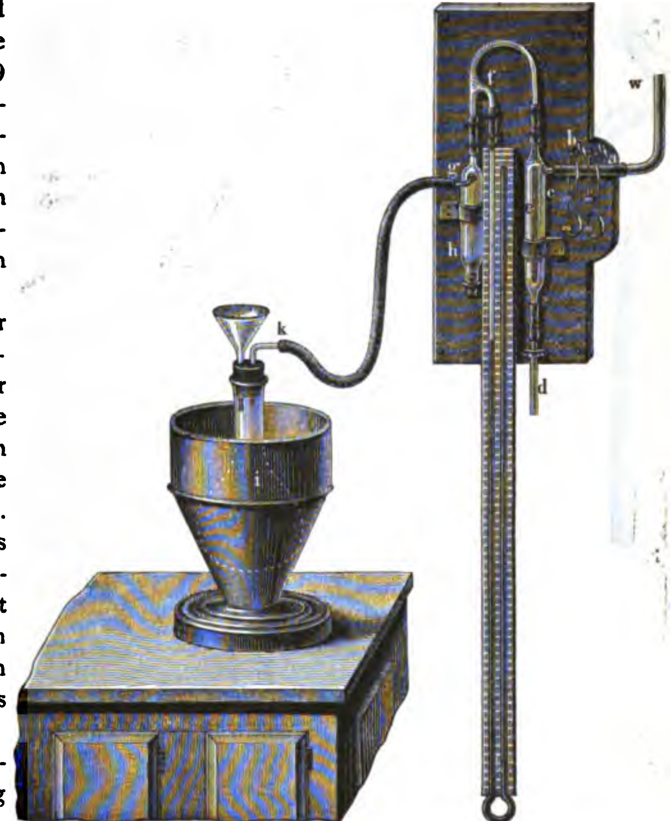
(Ch. 38.)

Zur Beseitigung des Uebelstandes, dass mit dem Sinken des Wasserspiegels die Saugkraft abnimmt, ist die Umgestaltung des Gefässes nach Art der sogen. MARIOTTE'schen Flasche zu empfehlen, wobei die einzusaugende Luft durch eine Röhre von oben bis unter die Wasseroberfläche geleitet wird. Die Saugkraft ist dann constant aber freilich geringer, denn hier kommt nur diejenige Wassersäule zur Geltung, welche sich zwischen der unteren Oeffnung jener Röhre (durch welche die Luft eintritt) und der unteren Oeffnung, durch welche das Wasser ins Freie gelangt, befindet.

Eine zweite Art von Aspiratoren, bei welchen die Erneuerung des Wassers selbstthätig geschieht, ist die von BUNSEN (1), nach Art der SPRENGEL'schen Quecksilberluftpumpe construirte Wasserluftpumpe, welche besonders in den Laboratorien vielfach verwandt wird, um mittelst des durch sie erzeugten luftverdünnten Raumes das Filtriren von Flüssigkeiten zu erleichtern, welche mit grosser Kraft durch das Filter hindurchgesaugt werden. Die SPRENGEL'sche Pumpe besteht in ihrer einfachsten Form aus einer unten umgebogenen Barometerröhre (Fig. 38), an deren oberem Ende

Pharm. 16, pag. 673. O. KNOBLAUCH, Z. anal. Ch. 1875, pag. 168. CASAMAJOR, Am. Chemist. 4, pag. 361; 5, pag. 438; 6, pag. 122. Chem. N. 32, pag. 33, 45, 183. BUCK, Am. Chemist. 6, pag. 371. JESSE LOWETT, Chem. N. 29, pag. 203. RICHARDS, Chem. N. 22, pag. 7. BULK, Ber. 9, pag. 1871. DE KONINCK, Ber. 3, pag. 286. 5) DRAPER, Phil. Mag. [4] 39, pag. 335.

ein Trichter luftdicht befestigt ist. Einige Centimeter tiefer zweigt sich ein Seitenrohr ab, welches mit dem zu evacuirenden Gefäss verbunden wird. Giesst man Quecksilber in den Trichter und öffnet den Quetschhahn, so fliesst das Metall in der Barometerröhre herab, erzeugt durch sein Gewicht, welches von der Atmosphäre nur zum Theil getragen wird, im oberen Theil der Röhre ein Vacuum und bewirkt so ein Evacuiren des mit dem Zweigrohr verbundenen Gefässes. Bunsen ersetzte das Quecksilber durch Wasser, musste aber deshalb der Fallröhre eine Länge von ungefähr 12 Meter geben, um eine Barometerleere zu erzeugen. Statt des Trichters führt eine mit der Wasserleitung verbundene Bleiröhre fortwährend neues Wasser in die Fallröhre. Der in Fig. 39 abgebildete Apparat erzielt also eine continuirliche Wirkung. Durch die Röhre *W* und einen durch Quetschhähne beliebig zu verengernden Kautschukschlauch fliesst das Wasser der Leitung in das Glasgefäss *c* und von hier in die bleierne Fallröhre *d*, durch welche es in die Tiefe event. in eine Senkgrube geleitet wird. Der obere Theil des Gefässes *c*, durch welches die Luft eingesaugt wird, steht mit einem Manometer und dem zu evacuirenden Gefäss in Verbindung.

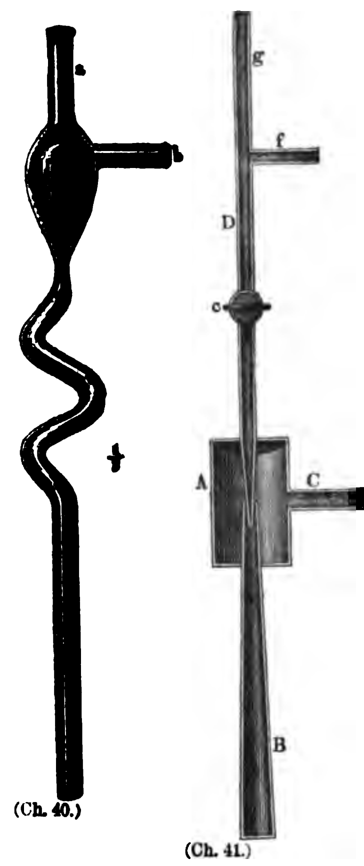


(Ch. 39.)

Steht eine Hochdruckwasserleitung zur Verfügung, so findet zweckmässiger eine andere Aspiratorconstruction Anwendung, bei welcher die saugende Wirkung dadurch hervorgerufen wird, dass ein kräftiger Wasserstrahl aus einer engen Röhre in eine weitere einströmt und dabei gleichzeitig, die Luft seiner Umgebung mit in die weite Röhre hineinreisst. Auch mit Hülfe eines einzigen konischen Rohres, an dessen engerer Oeffnung das Wasser eintritt, kann eine saugende Wirkung hervorgebracht werden; die Saugröhre ist dann nahe am engeren Röhrenende abzuzweigen und giebt eine um so kräftigere Wirkung, wenn der eingesaugte Luftstrom nicht unter einem rechten Winkel gegen die fliessende Wassermasse stösst, sondern sich möglichst parallel mit dem Wasser bewegt.

Zahlreiche Constructionen sehr wirksamer Aspiratoren sind auf dieses Princip gegründet worden und führen den Namen Wasserstrahlpumpen (9). Sie

unterscheiden sich wesentlich nur in der Wahl des Materials und der Anordnung der Apparattheile. Eine ganz aus Glas gefertigte, sehr billige Vorrichtung ist die GEISSLER'sche, welche in Fig. 40 in etwa $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse abgebildet ist. Die Röhre *a* wird mit der Wasserleitung, die Röhre *b* mit dem zu evacuirenden Gefäss verbunden.



(Ch. 40.) (Ch. 41.)

Weniger zerbrechlich ist der Apparat von ARZBERGER und ZULKOWSKY (2) Fig. 41. Bei *C* tritt das Wasser ein, welches durch die Röhre *B* abfliesst und dabei aus der Röhre *D* Luft herbeisaugt. Mit *g* wird ein Manometer und mit *f* das zu evacuirende Gefäss verbunden. — LINNEMANN's (3) Vorrichtung besteht nur aus einem mit Seitenkanal versehenen, konisch gebohrten Hahn.

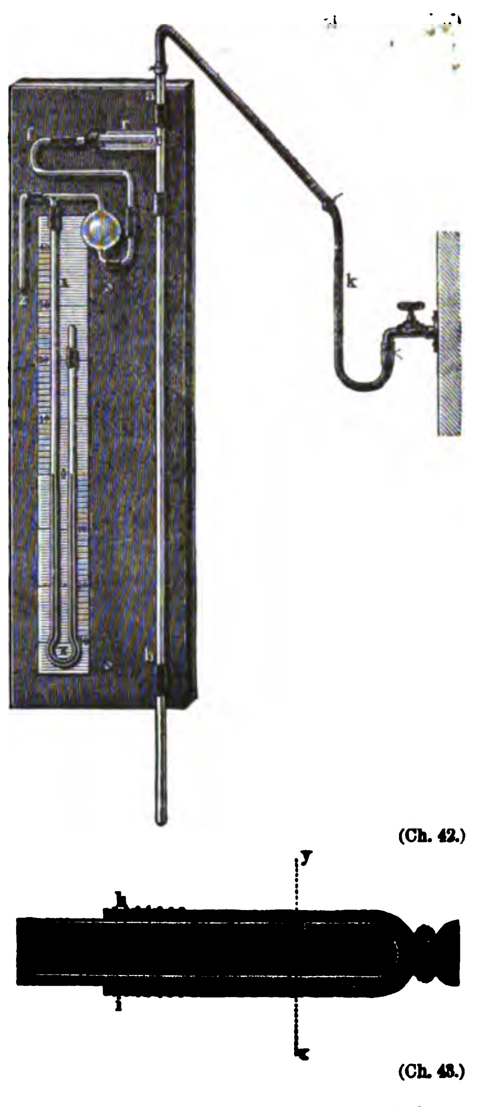
Diese Hinweise mögen zur Charakterisirung derartiger Apparate genügen; bezüglich der übrigen sehr zahlreichen Constructionen muss auf die Literatur (4) verwiesen werden. Die Wirkung dieser Aspiratoren ist eine sehr kräftige und hängt wesentlich vom disponiblen Wasserdruck ab. So evacuirt z. B. die ARZBERGER'sche Pumpe in 48 Secunden ein Liter fassendes Gefäss bis zu der durch die Tension des Wasserdampfs gesteckten Grenze. Nach Beendigung des Evacuirens, dessen Fortgang am Manometer beobachtet wird, muss immer zuerst der zu dem ausgepumpten Gefäss führende Hahn geschlossen werden und erst dann der Wasserleitungshahn, da sonst das Wasser in das evacuirte Gefäss übersteigt.

Auf gleichem Princip beruhende Aspiratoren, welche einen kräftigen Dampfstrahl statt des Wassers benutzen (5), haben unter dem Namen »Dampfstrahlexhaustoren« in die Technik vielfach Eingang gefunden, z. B. bei der Leuchtgasfabrikation etc.

Die aus den Wasserstrahlaspiratoren unten gemeinsam mit dem Wasser austretende Luft kann auch zur Speisung von Gebläsen verwendet werden, indem man wie bei Wassertrommelgebläsen Wasser und Luft in ein grösseres geschlossenes Gefäss leitet, in welchem sie sich von einander trennen. Durch eine Oeffnung im Boden des Behälters fliesst das Wasser ab, wahrend eine die Decke des Gefässes durchbrechende Röhre die gepresste Luft ihrem Bestimmungsort zuführt.

Pulsirpumpen nennt man eine dritte Art von Aspiratoren, welche zuerst von JAGN construirt wurden. Das Wasser einer Hochdruckleitung wird durch einen schief aufwärts gezogenen weichen Kautschukschlauch in eine etwa 90 Centim. lange, 8 Centim. weite Glasröhre abgeleitet, Fig. 42, deren obere Oeffnung durch die auf dieselbe sich legende Schlauchwandung geschlossen, aber durch den Wasserdruck in rascher Folge vorübergehend frei gemacht wird. Hierdurch findet an dieser Stelle ein continuirliches, von schnurrendem Geräusch begleitetes Pulsiren des Schlauches statt. In Folge dieser momentanen Unterbrechungen des

Wasserzuflusses entsteht in der Röhre *ab* eine saugende Wirkung, welche dadurch nutzbar gemacht wird, dass man das zu evacuirende Gefäss mit der seitlichen Röhre *er* in Verbindung bringt. Damit jedoch die eingesaugte Luft nicht während der nächsten Pulsation wieder zurücktreten kann, ist in der Seitenröhre ein Ventil angebracht, welches sich nur gegen die Wasserröhre hin öffnet. Das Ventil, in Fig. 43 besonders gezeichnet, besteht aus einer einerseits zugeschmolzenen Glasröhre, welche bei *g* eine ½ Millim. weite Durchbohrung besitzt und in einen ohne Spannung leicht darüber zu schiebenden Kautschukschlauch geführt ist. Letzterer besitzt an einer Seite einen 5 Millim. langen Längsschnitt. Die innere Röhre wird nun so gedreht, dass die Oeffnung *g* etwa um eine Vierteldrehung von dem Schnitt im Kautschukschlauch entfernt ist, worauf man den Schlauch bei *hi* mit Draht festbindet. Diese Ventilröhre wird so bei *f* eingesetzt, dass die Luft der zu evacuirenden Gefässe mit der inneren Röhre communicirt und bei Verminderung des äusseren Druckes durch die Oeffnung *g* unter dem sich lüftenden Schlauch zur Schnittöffnung *mm* und somit zur Wasserröhre gelangen kann. Hört in Letzterer die saugende Wirkung auf, so legt sich der Schlauch des Ventils fest an die Glasröhre und verhindert das Zurückströmen der Luft.



(Ch. 42.)

(Ch. 43.)

Diese Pumpe erlaubt nur ein Vacuum von ungefähr 720 Millim. zu erhalten, da ausser der Tension des Wasserdampfs noch der Widerstand des Ventils einer weiteren Evacuirung entgegensteht. Linnemann hat einen etwas solideren Apparat construirt, dessen Wirkung auf das gleiche Princip zurückzuführen ist.

Heumann.

Assimilation. Jede Thätigkeit irgend eines lebenden Organismus, mag dieselbe psychischer (Empfinden, Vorstellen, Denken) oder physischer (mechanische Bewegung, Entwicklung von Wärme, Licht oder Electricität) Natur sein, ist mit einem Verbrauche von Leibessubstanz unzertrennlich verknüpft, so dass, wenn letztere nicht wieder ersetzt würde, der Organismus nothwendig in kürzester Frist an Erschöpfung zu Grunde gehen würde. Um diesem Schicksale zu entgehen oder doch um dasselbe möglichst weit hinausschieben zu können, ist jeder Organismus mit Apparaten oder Organen ausgerüstet, welche unter Benutzung des von der Aussenwelt dargebotenen Materials diesen Ersatz bewirken; wiegt der-

selbe gerade den Abgang auf, so beobachten wir keine Veränderung, ist er dagegen grösser oder kleiner, so bemerken wir ein Wachsthum oder ein Hinschwinden des Organismus. Die Umwandlung der von aussen aufgenommenen Ersatzstoffe, der Nahrung, in Leibessubstanz kann nur auf chemischem Wege erfolgen, und ebenso die Zerstörung der Leibessubstanz unter Bildung von Auswurfsstoffen. Die Gesammtheit aller dieser chemischen Prozesse fasst man unter der Bezeichnung »Stoffwechsel« zusammen, und unterscheidet noch die erhaltenden als »Assimilation« von den zerstörenden, dem »regressiven Stoffwechsel.« Ueber den Verlauf und die Natur dieser Prozesse wissen wir noch so gut wie gar nichts; dieselben müssen aber sehr mannigfaltig und bei Thieren und Pflanzen verschieden sein, da ihre Produkte sowohl wie auch das Ausgangsmaterial für dieselben ebenfalls sehr mannigfaltig sind. Die Pflanzen benutzen als letzteres unorganische Verbindungen wie Kohlensäure, Wasser, Salpetersäure, Salze u. s. w. und scheiden während der Assimilation freien Sauerstoff aus, also müssen Reduktionsprozesse vor sich gehen; die Thiere dagegen sind auf die Produkte der pflanzlichen Assimilation als Nahrung angewiesen, welche sie anscheinend ohne tiefgreifende Veränderungen in eigene Leibessubstanz umwandeln (s. auch Art. Chlorophyll).

E. Drechsel.

Athmung.*) Mit »Athmung« bezeichnet man die Summe derjenigen Vorgänge, welche dazu dienen, den Körper des lebenden Thieres mit Sauerstoff aus der umgebenden Luft zu versorgen und ihn von der durch die Stoffwechselvorgänge gebildeten Kohlensäure zu befreien. Das Bedürfniss nach Sauerstoff geht in letzter Instanz von dem lebenden Zellprotoplasma aus, resp. bei den höheren Thieren von den aus zelligen Elementen zusammengesetzten Körpergeweben: Diese sind es, welche Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure bilden. Nur bei den niedersten Thieren geschieht indessen die Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe direkt an der Oberfläche des Leibes, bei den höher organisirten tritt die Luft entweder in baumförmig verästelte Röhren ein, welche sich in den Geweben des Körpers aufs Feinste verzweigen (so die Tracheen bei den Insekten),

*) 1) Valentin u. Brunner, Arch. f. physiol. Heil. II, pag. 273. 2) Speck, Arch. f. exp. Path. II., pag. 405; Centralbl. f. d. med. W. 1876, No. 17. 3) Finkler u. Oertmann, Pflüger's Arch. XIV., pag. 38. 4) Valentin u. Brunner, l. c. und Vierordt, Physiologie des Athmens, Karlsruhe 1845. 5) Valentin u. Brunner l. c. 6) Leo, Pflüger's Arch. XXVI., pag. 218. 7) Reiset, Compt. rend. 1868, Tom I., pag. 172. — Seegen u. Nowak, Pflüger's Anh. XIX., pag. 307. 8) Lossen, Zeitschr. f. Biol. I., pag. 207. 9) Regnault u. Reiset, Ann. d. Ch. u. Pharm. LXXIII., pag. 92 u. 129. 10) Pettenkofer u. Voit, Sitzungsb. d. bair. Akad. d. W. 1866. 11) Pflüger, Pflüger's Arch. I., pag. 661; VI., pag. 43 u. 190. 12) Speck, Arch. f. wiss. Heilk. III., pag. 317. — Vierordt l. c. 13) Andral u. Gavaret, Ann. de Ch. et de Phys. VIII., pag. 129. 14) Speck, Arch. f. exp. Path. II., pag. 405. 15) Scharling, Ann. d. Ch. und Ph. XLV., pag. 214 u. LVII., pag. 1. 16) Pettenkofer u. Voit l. c. 17) Moleschott, Moleschott's Unters. z. Naturl. II., pag. 315. — H. Schultz, Pflüger's Anh. XIV., pag. 78. — Aubert, Pflüger's Arch. XXVI., pag. 295. 18) Bütschli, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1874, pag. 348. 19) Colasanti, Pflüger's Arch. XIV., pag. 92. — Carl Theodor Herzog in Baiern, Zeitschr. f. Biol. XIV., pag. 51. 20) Velten, Pflüger's Arch. XXI., pag. 361. 21) Speck, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1880, No. 45. 22) Moleschott u. Fubini, Molesch. Unters. zur Naturl. XII., pag. 266. 23) Platen, Pflüger's Arch. XI., pag. 263. 24) Speck, Arch. f. exp. Path. XII., pag. 1. 25) Pott, Habilitationsschr. Jena 1875. 26) Pflüger, Pflüger's Arch. X., pag. 315. 27) Aubert, Pflüger's Arch. XXV., pag. 295. 28) W. Müller, Ann. d. Ch. u. Pharm. CVIII., pag. 257. 29) Friedländer u. Herter, Zeitschr. f. phys. Chem. III., pag. 19. 30) Kaufmann u. Rosenthal, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1865, pag. 659. 31) E. Kreiss, Pflüger's Arch. XXVI., pag. 420.

oder es tritt noch ein Zwischenglied zur Vermittlung des Gasaustausches zwischen den Zellen und der Atmosphäre auf: das Blut, so bei allen Wirbelthieren.

Der Austausch der Gase des Blutes mit denen der Atmosphäre wird befördert durch mechanische Einrichtungen, welche das Gemeinsame an sich tragen, dass durch sie die Oberfläche, an welcher der Contact mit der Luft stattfindet, enorm vergrössert wird: die Lungen bei den Säugethieren, Vögeln, Reptilien, Amphibien, die Kiemen bei den Fischen.

Man nennt den Gasaustausch an diesen Endapparaten, welche in unmittelbarer Berührung mit der Luft resp. dem im Wasser gelösten Sauerstoff stehen, auch wohl »Lungenathmung« oder »äussere Athmung« im Gegensatz zur »inneren Athmung,« die in den Zellen stattfindet. Ein sehr geringfügiger Gasaustausch erfolgt auch durch die Haut.

Zu einer näheren Kenntniss des Athmungsvorganges führt, dem oben Erörterten entsprechend, einerseits die Untersuchung der aus den Lungen ausgeathmeten Luft »Exspirationsluftt«, im Vergleich zur eingeathmeten, andererseits die Untersuchung der Gase des Blutes.

Die eingeathmete Luft enthält durchschnittlich 20,8 Vol.% Sauerstoff und 0,03 Vol.% Kohlensäure, die ausgeathmete im Mittel bei ruhigem Athem 16,03% Sauerstoff und 4,38% Kohlensäure (1). Nicht sämmtlicher aufgenommene Sauerstoff erscheint als Kohlensäure wieder, sondern nur ein namentlich von der Qualität der Nahrung beeinflusster Bruchtheil, der beim Menschen zwischen 0,864 und 0,994 schwankt (2) (je nach dem Reichthum der Nahrung an Kohlenstoff), bei Pflanzenfressern noch niedriger sein kann (3).

Neben diesen fundamentalen Aenderungen zeigt die ausgeathmete Luft noch einige weniger wesentliche: sie ist in Folge der Berührung mit der durchfeuchteten Oberfläche der Mundhöhle u. s. w. ganz oder nahezu mit Wasserdampf gesättigt (4) und wärmer wie die Umgebung; durchschnittlich beträgt ihre Temperatur 36,3° C., kommt also der Körpertemperatur nahe (5). Das Volumen der ausgeathmeten Luft ist in Folge der Temperaturerhöhung und der Tension des Wasserdampfes grösser wie das der eingeathmeten, bei Berechnung auf 0° und trockene Luft zeigt sich jedoch das Volumen um $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{50}$ geringer, entsprechend dem Verschwinden von Sauerstoff. Der Stickstoff verhält sich bei der Athmung indifferent: er nimmt bei sorgfältiger Ausschliessung aller Fehlerquellen nicht zu (6), doch wird von manchen Autoren eine Zunahme des Stickstoffs angegeben (7). Wiederholt sind Spuren von Ammoniak beobachtet (8), bei Pflanzenfressern Wasserstoff und Grubengas (9).

Die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure beträgt beim Erwachsenen in 24 Stunden rund 1000 Grm., die des aufgenommenen Sauerstoffs 900 Grm. Die Schwankungen sind für die Kohlensäure 686—1285 Grm., für den Sauerstoff 594 und 1072 Grm. (10). Das bedingende Moment für die Grösse der Sauerstoffaufnahme ist ausschliesslich das Bedürfniss der Zellen (11). Willkürliche Aenderung der Zahl oder Tiefe der Athemzüge, stärkere Ventilation steigert die Kohlensäureausscheidung nur vorübergehend (12). Von grösstem Einfluss sind natürlich Alter und Körpergewicht; bezogen auf gleiches Körpergewicht ist die Kohlensäureausscheidung bei Kindern grösser als bei Erwachsenen, bei diesen grösser als im Greisenalter, beim männlichen Geschlecht grösser als beim weiblichen (13).

Auch bei einem und demselben Individuum wird die Grösse der Kohlensäureausscheidung durch eine grosse Reihe von Momenten beeinflusst: sie wird gesteigert durch reichliche Nahrungsaufnahme (14) — um etwa ein Viertel — durch Muskelarbeit (15); sie ist im wachen Zustand grösser wie im Schlaf. Sehr ver-

schiedenartig wirkt die Steigerung der Temperatur der Umgebung. Bei den Kaltblütern bewirkt ein Ansteigen der Temperatur in jedem Fall eine ansehnliche Vermehrung der Kohlensäure, bis auf das Zehnfache der bei niedriger Temperatur ausgeathmeten Menge (17). Dasselbe ist beobachtet an Schaben (18). Bei den Warmblütern bewirkt umgekehrt das Sinken der Lufttemperatur eine Vermehrung der Kohlensäureausscheidung (19), in Folge der stärkeren Anregung des Stoffwechsels zur Erhaltung der Körpertemperatur. Ist die Abkühlung aber so stark, dass die Körpertemperatur sinkt, dann sinkt auch die Kohlensäureausscheidung, ebenso wie bei den Kaltblütern (20). Beim Menschen ist Abkühlung mit geringem Sinken der Körpertemperatur ohne Einfluss (21). In hellem Licht ist die Kohlensäureausscheidung bei Kaltblütern grösser wie im Dunkeln (22), auch bei Kaninchen ist ein solcher Einfluss zu constatiren (23), beim Menschen dagegen nicht (24). Im gelben Licht ist die Kohlensäureausscheidung bei verschiedenen Thieren grösser als im gemischten und blauen (25).

Der Transport des Sauerstoffes aus den Lungen nach den Zellen der Gewebe erfolgt durch Vermittlung des Blutes: der Farbstoff desselben verbindet sich mit dem Sauerstoff zu einer lockeren chemischen Verbindung, dem Oxyhaemoglobin, welche sich schon bei starker Erniedrigung des Sauerstoffdruckes dissociirt und den Sauerstoff in Berührung mit den lebenden Geweben abgiebt. Das des Sauerstoffs grösstentheils beraubte und kohlensäurereiche Blut kehrt in die Lungen zurück, um sich aufs Neue mit Sauerstoff zu sättigen und Kohlensäure abzugeben.

Die Bildung der Kohlensäure erfolgt ganz überwiegend in den Geweben, nicht, wie Lavoisier glaubte, in den Lungen; ein kleiner Theil bildet sich allerdings in diesen und auch im Blut. — Die Bildung der Kohlensäure ist bis zu einem gewissen Grade unabhängig von der Aufnahme von Sauerstoff: Frösche leben bei starker Abkühlung bis gegen 0° noch Tage lang in einer vollkommen sauerstofffreien Atmosphäre und fahren fort, Kohlensäure zu bilden (26). Die gebildeten Kohlensäuremengen sind sogar nicht viel geringer, wie beim normalen Thier bei derselben Temperatur (27). Der Sauerstoff muss also vorübergehend in Form einer sauerstoffreichen Verbindung im Körper aufgespeichert sein, welche allmählich unter Kohlensäurebildung zerfällt, wenigstens bei Fröschen.

Der Prozess der Abgabe der Kohlensäure in den Lungen ist keineswegs völlig aufgeklärt. Das Blut reagirt alkalisch, es ist im Stande, noch weit mehr Kohlensäure beim Schütteln damit aufzunehmen, als es im Leben enthält, es handelt sich also im Blut nicht um freie Kohlensäure, sondern um kohlensaure Salze; vermuthlich spielt das Oxyhaemoglobin die Rolle einer schwachen Säure.

Der völlige Mangel an Sauerstoff in der Athemluft hat bei Warmblütern schnellen Tod durch Erstickung zur Folge. Dem Tode geht ein sehr kurzes Stadium des Scheintodes voraus, in dem eine Rückkehr zum Leben bei Herstellung der normalen Bedingungen noch möglich ist. Dieses Stadium kann bei Kaltblütern, wenn dieselben bis auf einen dem Nullpunkt nahen Grad abgekühlt sind, tagelang dauern (26, 27).

Der Sauerstoff kann durch kein anderes Gas ersetzt werden, auch nicht durch Stickoxydul, welches im Gemisch mit Sauerstoff eingeathmet einen rauschartigen Zustand verursacht. In reinem Sauerstoff ist die Athmung völlig normal, es wird nicht mehr Sauerstoff anfgenommen, wie aus atmosphärischer Luft, die Verbrennungsprozesse des Organismus werden also nicht, wie die ausserhalb des Körpers ablaufenden, durch Sauerstoff gesteigert.

Verminderung des Sauerstoffes in der Athemluft wird von Thieren bis zu 14,8 % ohne Störung vertragen, bei 7 % werden die Versuchsthiere schwerathmig, bei 4,5 % tritt hochgradige Athemnoth ein, bei 3 % ziemlich rasche Erstickung (28).

Die Anhäufung von Kohlensäure in der Athemluft wird bis zu hohen Graden vertragen, sofern nur der Sauerstoffgehalt der Luft nicht sinkt (29).

Fremdartige Gase wirken beim Einathmen sehr verschieden: einige sind ebenso indifferent wie der Stickstoff, so Wasserstoff und Grubengas, andere sind irrespirabel, indem sie bei dem Versuch der Einathmung Krampf der Stimmritze erzeugen. Dahin gehören: schweflige Säure, salpetrige Säure, Chlor, Ammoniak, Ozon, noch andere werden ins Blut aufgenommen und wirken giftig, so Schwefelwasserstoff- und Kohlenoxydgas, ersteres indem es auf Kosten des Oxyhaemoglobins zu Schwefel und Wasser oxydirt wird und andererseits verändernd auf den Blutfarbstoff einwirkt (30), letzteres, indem es den Sauerstoff im Oxyhaemoglobin verdrängt und dasselbe unfähig macht, seine Rolle bezüglich des Transportes des Sauerstoffes von den Lungen nach den Geweben zu spielen, jedoch werden kleine Mengen Kohlenoxyd im Blut allmählich zu Kohlensäure oxydirt (31).

E. SALKOWSKI.

Atmosphäre.*) 1. Bestandtheile der Atmosphäre. Die Erdkugel ist von einer gasförmigen Hülle umgeben, welche man Atmosphäre (ἀτμός Dampf; σφαῖρα

---

*) 1) ED. SCHMIDT, Mathematische Geographie, Bd. II. Göttingen 1836, pag. 252. 2) G. G. SCHMIDT, GILB. Ann. Phys. 62, pag. 309. 3) LASCH, POGG. Ann., Ergänzungsbd. III., pag. 322. 4) Vergl. auch KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 98, pag. 178. 5) MAGENS, POGG. Ann. 54, pag. 601; 55, pag. 1. REGNAULT, Mém. de l'Acad. des Sciences, XXI, pag. 158. 6) CAILLETET, Compt. rend. 86, pag. 97. 7) TYNDALL, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 10. 8) VIOLLA, Compt. rend. 82, pag. 662, 729, 896. 9) LECHER u. PERNTER, Wien. Akad. Ber. 82, II., pag. 265. 10) CORNU, Compt. rend. 88, pag. 1285; 89, pag. 808. 11) KETTELER, POGG. Ann. 124, pag. 401. 12) HUGGINS, Phil. Transact. 154, pag. 139; POGG. Ann. 123, pag. 275. 13) ANGSTRÖM, POGG. Ann. 94, pag. 141. 14) GRANDEAU, Chem. News 9, pag. 66. 15) KUNDT, POGG. Ann. 135, pag. 315. 16) THALÉN, Nova acta Soc. sc. Upsal. [3] 9. 17) GOLDSTEIN, Wiener Akad. Ber. 80, pag. 693. 18) VOGEL, Spectralanalyse irdischer Stoffe. Nördlingen 1877, pag. 254. 19) ROSCOE, Spectralanalyse, pag. 164. Braunschweig 1879; Phil. Trans. 1860, pag. 150. Compt. rend. 93, pag. 788. 20) EGOROFF, Compt. rend. 95, pag. 985. 21) CHAPPUIS, Compt. rend. 91, pag. 985. 22) W. N. HARTLEY, Chem. News 42, pag. 208. 23) H. W. VOGEL, Ber. d. chem. Ges. 1874, pag. 88. 24) BIOT, Traité de phys., t. II., pag. 458. 25) LAMONT, POGG. Ann. 85, pag. 50; vergl. auch E. E. SCHMID, Meteorologie, Leipzig 1860, pag. 789. 26) O. LINDEMANN, Zeitschr. analyt. Chem. 1879, Bd. 18, pag. 158. 27) BUNSEN, Gasometr. Methoden. II. Aufl. Braunschw. 1877. 28) CL. WINKLER, Chemische Untersuch. der Industriegase, Freiberg 1877, pag. 258. 29) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 57, pag. 885. 30) CLOËZ, Compt. rend. 57, pag. 870 u. 875. 31) POLECK, Zeitschr. analyt. Chem. 1869, pag. 451. 32) DUMAS u. BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. [3] 3, pag. 257. 33) JOLLY, Ann. Phys. Chem. N. F. 6, pag. 538. 34) F. FISCHER, Ber. d. chem. Ges. 1879, pag. 1696. 35) REGNAULT, Ann. Chim. Phys. [3] 36, pag. 385. 36) ANGUS SMITH, Journ. Chem. Soc. 13, pag. 22. 37) JOLLY, Ann. Chem. Phys. N. F. 61, pag. 520. 38) EDW. H. MORLEY, Americ. Journal of Science, Ser. 3, Vol. XXII., pag. 417 u. 429. 89) ANDREWS, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, pag. 125. 40) BÖTTGER, Chem. Centralbl. 1880, pag. 719. 41) ZENGER, Wien. Akad. Ber. 24, pag. 78. 42) LÉWY, Annuaire de l'observatoire de Montsouris, 1878. 43) E. SCHÖNE, Ber. d. chem. Ges. 13, pag. 1503. 44) Ders., Ber. d. chem. Ges. 11, dag. 482, 561, 874, 1028. 45) M. VON PETTENKOFER, Abhandlungen der naturwiss. technisch. Commission d. bayr. Akad. d. Wiss. 2, pag. 1; vergl. auch PETTENKOFER, Ann. chem. Pharm., Suppl. 2, pag. 1. 46) W. HESSE, Vierteljahresschr. f. gerichtl. Medicin u. öffentl. Sanitätswesen, N. F. 31, pag. 2; auch CL. WINKLER, a. a. O., pag. 375. 47) G. LUNGE, DINGL., pol. J. 231, pag. 331; auch CL. WINKLER, a. a. O., pag. 122. 48) CL. WINKLER, a. a. O., pag. 385. 49) J. REISET, Compt. rend. 90, pag. 1144. 50) MÜNTZ u. AUBIN, Compt. rend. 92, pag. 247. 51) SAUSSURE, POGG., Ann. 19, pag. 391. 52) VERVER, BERZELIUS' Jahresber. 22, pag. 45. 53) LEWY, Compt. rend. 31, pag. 725; 33, pag. 345. 54) J. REISET, Compt. rend. 90, pag. 1144

Kugel) nennt. Diese Hülle nimmt alle Stoffe auf, welche auf der Erdoberfläche sich verflüchtigen und von derselben sich loslösen. Sie ist im Wesentlichen ein Gemenge verschiedener Gase und Dämpfe. Der Hauptbestandtheil derselben ist ein Gemisch zweier Gase, des Stickstoffs und des Sauerstoffs, welches wir Luft nennen*). Gewöhnlich macht man keinen Unterschied zwischen den Bezeichnungen Atmosphäre und Luft. Das Verhältniss, in welchem die Luftbestandtheile gemischt sind, ist ein ziemlich constantes, annähernd kommen auf 79 Raumtheile (77 Gewichtstheile) Stickstoff, 21 Raumtheile (23 Gewth.) Sauerstoff.

u. 1457. 55) MARIÉ-DAVY, Compt. rend. 90, pag. 1287. 56) ARMSTRONG, Proceed of the Roy. Soc. 30, pag. 343. 57) MÜNTZ u. AUBIN, Compt. rend. 92, pag. 1230; 93, pag. 797. 58) BOUSSINGAULT, Ann. chem. phys. [3] 10, pag. 470. 59) TH. SCHLOESING, Compt. rend. 90, pag. 1410. 60) J. B. LAVES, Phil. Mag. [5] 11, pag. 206; Chem. Centralbl. 1881, pag. 444. 61) WOLPERT, CARL's Repert. 1873. 62) PICHE, Zeitschr. f. Meteorolog. 1873, pag. 270. 63) BIEDERMANN, Ber. üb. d. Ausstellung wissensch. Apparate in London, 1876, pag. 728. 64) HOEFER, Histoire de la Physique et de la Chimie, Paris 1872, pag. 65. 65) BIEDERMANN, Ber. etc., pag. 415. 66) LUDWIG, Ann. Chem. Pharm. 162, pag. 53. 67) VOGEL, Ber. chem. Ges. 1877, pag. 794. 68) A. u. G. DE NEGRI, Zeitschr. anal. Chem. 16, pag. 461. 69) FRANKLAND u. ARMSTRONG, Chem. News 17, pag. 247. 70) Annuaire de Montsouris 1878; FLÜGGE, Lehrbuch der hygien. Untersuchungsmethoden, Leipzig. 1881, pag. 156. 71) TH. SCHLOESING, Compt. rend. 80, pag. 265. 72) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 44, pag. 1034. 73) HORSFORD, Ann. Chem. Pharm. 74, pag. 243. 74) LÉVY, Compt. rend. 91, pag. 94. 75) CHATIN, Compt. rend. 32, pag. 1083. 76) VAN ANKUM, Journ. prakt. Chem. 63, pag. 257. 77) MÜNTZ, Compt. rend. 92, pag. 499. 78) PASTEUR, Compt. rend. 50, pag. 302; 85, pag. 178. 79) TYNDALL, Roy. Inst. Proc. 1870; vergl. auch: »On dust and disease« in »Fragments of Science«, London 1876, pag. 151. 80) MIQUEL, Compt. rend. 86, pag. 1552. 81) COHN, Beiträge zur Biologie d. Pflanzen I., pag. 148. 82) ROSCOE u. SCHORLEMER, Lehrbuch der Chem. Bd. I., pag. 380. 83) TISSANDIER, Compt. rend. 1880, 91, pag. 522. 84) v. LASAULX, Mineralog. u. petrograph. Mitth. N. F. 3, pag. 517; Naturforscher 1881, pag. 225; Encykl. d. Naturwiss. II. Abth. Mineralogie, pag. 75. 85) PHIPSON, Chem. News 1880, 45, pag. 28. 86) Neues Handwörterb. d. Chem. Bd. I., pag. 869. SCHLAGINTWEIT, POGG. Ann. 80, pag. 177. 87) BOUSSINGAULT, Ann. chem. phys. [3] pag. 5; Journ. prakt. Chem. 58, pag. 341. 88) Vergl. SENFT, Geognosie, Hannover 1876, pag. 10; NAUMANN, Geognosie, Leipzig 1850, pag. 756 u. a. 89) L. MEYER, Zeitschr. f. rationelle Med. N. F. Bd. VIII. 90) GORUP-BESANEZ, Physiol. Chemie, 3. Aufl., pag. 56. 91) REGNAULT u. REISET, Compt. rend. 26, pag. 17. 92) PETTENKOFER u. VOIT, Ann. Chem. Pharm. 141, pag. 299. 93) Essai de statique chim. des êtres organisés, par DUMAS et BOUSSINGAULT. 3. édit., pag. 18. 94) BAEYER, Ber. d. chem. Ges. 3, pag. 66. 95) JOH. RANKE, Physiologie. 3. Aufl. Leipzig. 1875. pag. 59. 96) ST. HUST, Chem. News 1882, pag. 83. 97) ST. MEUNIER, Ann. agronomiques 5, pag. 204; BIEDERMANN's Centralbl. für Agricultur-Chem. 1880, pag. 63. 98) LIEBIG, Chemie in Anwendung auf Agricultur u. Physiologie. 9. Aufl. pag. 36 u. Einleitung, pag. 10. 99) Vergl. HOFMANN's Bericht üb. die Londoner Ausstellung wiss. App. BIEDERMANN, Die Agriculturchemie, pag. 682. 100) Vergl. KÖNIG, Ventilation in EULENBERG's Handbuch d. öffentl. Gesundheitswesens, Berlin 1882, Bd. II., pag. 1028.

*) Die Etymologie des Wortes »Luft« ist nicht ganz klar. Nach BEZZENBERGER (Beiträge zur Kunde der indogermanischen Sprachen, Bd. IV. pag, 334) ist »Luft« verwandt mit griech.: λόφος (Hügel) und altslavisch »*lubu*« (Schädel), und der gemeinsame Grundbegriff dieser Wörter ist der der Höhe, wie denn auch im Mittelniederdeutschen »*lucht*« nicht allein Luft, sondern auch oberes Stockwerk eines Hauses bedeutet; im Englischen »*lofty*« luftig und hoch. R. PISCHEL hält dafür, dass die auf die Höhe sich beziehenden Bedeutungen erst abgeleitet seien, nachdem sich »Luft« in einzelnen Dialekten zu »obere Luft« gleich Himmel specialisirt hatte. Nach ihm weist das niederdeutsche »lucht« auf leicht, althochdeutsch »*liht*«, Sanskrit »*laghús*«, latein. »*levis*« u. s. w., welcher Wortstamm auch in unserem »(die Anker) lichten« und im Englischen »*to lift*« enthalten ist.

Nach einer freundlichen brieflichen Mittheilung des Herrn Prof. R. PISCHEL in Kiel.

Nie fehlende Bestandtheile der Atmosphäre sind Kohlensäure und Wasserdampf, deren Mengen aber grösseren Schwankungen unterworfen sind, als die des Sauerstoffs und Stickstoffs, indess im Vergleich mit diesen sehr gering sind. Durchschnittlich sind in 100 Raumtheilen Luft 0·84 Volumina Wasserdampf und 0·03 Kohlensäure enthalten.

In noch geringerer Menge sind in der Atmosphäre gewisse Ammoniumverbindungen (Carbonat, Nitrit, Nitrat) vorhanden, ferner Kochsalz, sowie Staub, welcher stets thierische und pflanzliche Samen oder Sporen enthält, ferner zufällig hineingekommene Gase, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure u. s. w.

2. **Masse der Atmosphäre, Höhe derselben.** Es ist nicht wohl möglich, die Höhe der Atmosphäre zu bestimmen, weil ihre Dichtigkeit allmählich abnimmt. Die letzte Grenze muss offenbar da sein, wo die Centrifugalkraft der mit der Erde rotirenden Luft gleich der Anziehungskraft der Erde ist. Infolge der Centrifugalkraft muss die Atmosphäre, wie die Erde selbst, an den Polen abgeplattet sein und unter dem Aequator eine erhabene Gestalt besitzen.

Diese Abplattung kann in Folge der Beweglichkeit der Lufttheilchen sehr bedeutend sein; sie hat aber wegen der Centrifugalkraft ihre Grenzen. Nach der Berechnung von LAPLACE verhält sich bei grösstmöglicher Abplattung die kleine Achse des Luftsphäroids zur grossen wie 2 zu 3.

Nach dem Gesetze von MARIOTTE ist die Dichtigkeit der Luft dem Druck derselben, welcher durch die Barometerhöhen angegeben wird, direkt proportional. Wenn die Temperatur der Luft ein und dieselbe wäre, so würde aus diesem Gesetze folgen, dass die Dichtigkeit der Luft, also auch die Barometerhöhen, in einer sogen. geometrischen Progression abnimmt, wenn die Differenzen der Höhen über der Erde in einer arithmetischen Progression wachsen. Danach würde die Luft sich in immer dünneren Schichten ohne Grenzen in den unendlichen Weltraum verlieren. Allein mit wachsender Höhe der Atmosphäre nimmt die Temperatur derselben ab; die niedrigere Temperatur der oberen Luftschichten muss ihre Dichtigkeit vermehren und so der Atmosphäre eine Grenze setzen. Wie es sich auch mit dieser Grenze verhalten mag, aus den Beobachtungen über die Abnahme der Dichtigkeit ergiebt sich, dass die Luft in einer Höhe gleich dem hundertsten Theil des Erddurchmessers nicht mehr wahrnehmbar ist. Aus den Erscheinungen der Strahlenbrechung lässt sich das Vorhandensein von Luft in einer Höhe von etwa 10 geograph. Meilen nachweisen. ED. SCHMIDT (1) bestimmt die Höhe über dem Aequator zu 7·7, über den Polen zu 5·8 Meilen; G. G. SCHMIDT (2) dagegen findet ihre Aequatorialhöhe gleich 27·5 Meilen, ihre Polarhöhe gleich 27·1 Meilen. Gewöhnlich wird die mittlere Höhe zu 16 Meil. = 7 Myriameter gesetzt. Wenn wir uns die Erde als eine Kugel von 10 Meter Durchmesser vorstellen, so würde unter dieser Annahme die umgebende Gashülle 38 Millim. dick sein.

3. **Druck der Atmosphäre.** Der Druck, welchen die Luft auf die Erdoberfläche ausübt, wird durch die Höhe einer Quecksilbersäule gemessen, welche der Luftsäule das Gleichgewicht hält. Dieser Druck nimmt von dem Aequator nach den Polen hin erst wenig, dann rascher zu, so, dass er zwischen dem 30. und 40. Breitengrade sein Maximum erreicht. Im Mittel ist das Gewicht einer Luftsäule am Meeresspiegel gleich dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 760 Millim. Höhe. Das Gesammtgewicht der Luft kommt also dem einer Quecksilberschicht gleich, welche bei einer Temperatur von 0° die Erdoberfläche in einer Schicht von 760 Millim. Höhe bedecken würde. Das macht, wenn man für die Erde die Kugelgestalt annimmt, und den Radius derselben zu 6 370 284 Meter setzt, ein Gewicht aus von 5 262 396 000 000 000 000 Kg.

An diesem Gewicht nehmen die Hauptbestandtheile der Atmosphäre in folgender Weise theil:

Stickstoff:	4 041 200 000 000 000 000	Kgrm.
Sauerstoff:	1 218 040 000 000 000 000	Kgrm.
Kohlensäure:	3 156 000 000 000 000	Kgrm.

Nach LASCH (3) wiegt 1 Cbmeter trockner Luft von 0° Temperatur und 760 Millim. Druck zu Berlin: 1·293635 Kgrm., nach REGNAULT unter denselben Bedingungen zu Paris: 1·293187 Kgrm (4). Das Volumen von 1 Grm. Luft in unseren Breiten kann zu 773 Cbcentim. angenommen werden.

Barometer. Das gewöhnliche Mittel, den Luftdruck zu messen, ist das Quecksilber-Barometer. In seiner einfachsten Form besteht dies Instrument aus einem Glasrohre von etwa 790 Millim. Länge, welches oben geschlossen, unten offen ist, und luftfreies Quecksilber enthält. Wenn es mit dem unteren Ende in ein Gefäss mit Quecksilber getaucht ist, so wird durch den Druck der Luft auf das Niveau des letzteren, also auf das Quecksilber am offenen Ende der Röhre, eine Quecksilbersäule von einer gewissen Länge schwebend erhalten.

Die Thatsache, dass Wasser in der Röhre einer Saugpumpe nicht über eine gewisse Höhe hinaussteige, soll ein Pumpenmacher in Florenz im Jahre 1643 beobachtet haben. Diese Thatsache entsprach nicht der Theorie des *Horror vacui* der Natur, mit welcher man damals noch häufig die saugende Wirkung der Pumpe erklärte. GALILEI gab keine recht befriedigende Erklärung der Erscheinung an der Wasserpumpe, obgleich er bereits ausgesprochen hatte, dass die Luft Gewicht habe. In seinem Dialog über den Widerstand fester Körper sagt er auch, dass das Wasser in Saugröhren nicht über 18 Ellen steige, und dass darüber ein leerer Raum sei. Sein Schüler EVANGELISTA TORRICELLI kam 1643 auf die Idee, Wasser durch eine Flüssigkeit von grösserem specifischem Gewicht, z. B. Quecksilber, zu ersetzen, um das Vacuum in einer kürzeren Röhre zu erzeugen. Er beschrieb genau, wie er verfahren wollte, und nach diesen Angaben stellte sein Freund VIVIANI in der oben angegebenen Weise das erste Quecksilberbarometer her. Beide Gelehrte fanden bestätigt, dass es wirklich der Druck der Luft sei, welcher der Quecksilbersäule in der Röhre das Gleichgewicht halte. TORRICELLI sprach sich in einem Briefe an ANGELO RICCI dahin aus, er könne mittelst seines Instrumentes erkennen, ob die Luft leicht oder schwer werde, und dass sie am schwersten an der Meeresfläche, und leichter und reiner sei, wenn man auf die Höhen der Berge steige. CARLO BERIGUARDI sagt in seinem 1644 gedruckten »*Circolo Pisano*«, dass das Vacuum in der Quecksilberröhre grösser auf Thurmspitzen und Bergesgipfeln sei, als am Fusse derselben. Weitere Bestätigung brachte im Jahre 1647 BLAISE PASCAL der durch Versuche nachwies, dass, wenn die Höhe der umgebenden Luftschicht vermindert würde, dadurch dass man die TORRICELLI'sche Röhre auf einen hohen Ort bringe, auch das Gewicht Quecksilber verringert werde, welches von der Luft getragen wird. PASCAL selber stellte Versuche an dem (noch erhaltenen) Thurm St. Jacques in Paris an, und auf seine Veranlassung bestieg sein Schwager PERRIER den Puy de Dôme in der Auvergne und beobachtete die Quecksilberhöhe am Fusse und auf dem Gipfel des Berges. Er fand eine Abnahme von 3 Zoll, was ihn »zu Bewunderung und Erstaunen hinriss« *).

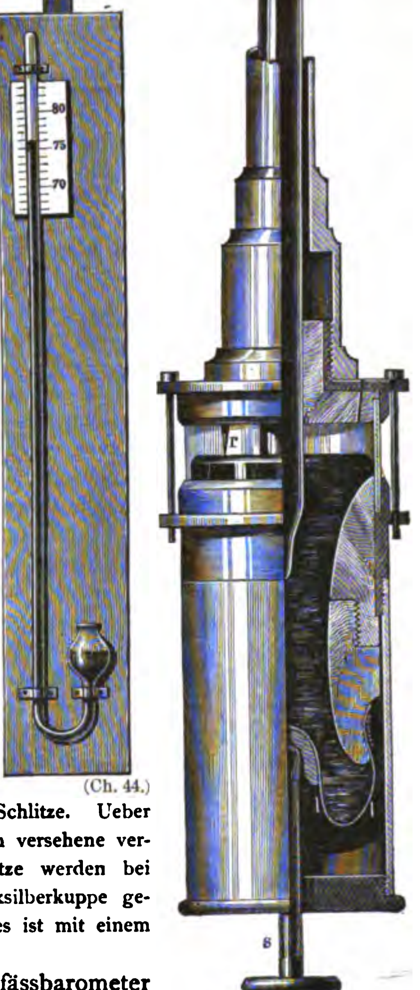
Diese Versuche veranlassten zahlreiche Forscher, sich mit der Construction des Barometers zu beschäftigen. Der Name »Barometer«, von βάρος, schwer, und μέτρον, Maass, wurde zuerst 1664 von BOYLE (*New Experiments on Cold*) gebraucht.

Man pflegt drei Formen des Barometers zu unterscheiden: das Gefässbarometer, das Heberbarometer, das Kugelbarometer. Bei allen dreien dient der lothrechte Abstand des oberen von dem unteren Quecksilberspiegel als Maass des Luftdrucks.

Die einfachste Art des Gefässbarometers ist das TORRICELLI'sche Instrument, eine mit Quecksilber gefüllte, genügend lange, an einem Ende geschlossene Glasröhre, deren offenes Ende unter dem Niveau des in einem beliebigen Gefässe befindlichen Quecksilbers sich befindet. Jetzt

*) An der Entdeckung des Barometers hat auch DESCARTES Antheil. In einem Briefe aus dem Jahre 1631 erklärt er das Verweilen des Quecksilbers in einer oben geschlossenen Röhre durch den Druck der bis zu den Wolken reichenden Luft. MONTUCLA sagt (Hist. des Mathématiques, II. pag. 205): »*Nous avons des preuves, que ce philosophe* (DESCARTES) *reconnût avant* TORRICELLI *la pesanteur de l'air.*« Auch giebt DESCARTES in einem Briefe an CARCAVI vom Juni 1649 an, er habe PASCAL das oben erwähnte Experiment angerathen.

wird dies Gefäss mit dem Barometerrohr in dauernde Verbindung gebracht, entweder dadurch, dass beide Theile an einem gemeinsamen Stativ befestigt sind, oder, was häufiger ist, ein zusammenhängendes Stück bilden (Kugelbarometer). Die Scala, an welcher die Höhe der Quecksilbersäule abgelesen wird, befindet sich bei diesen Instrumenten nur an dem oberen Theile (Fig. 44.) Allein der Spiegel des Quecksilbers in dem Gefäss ist nicht unveränderlich, der Nullpunkt der Theilung ist also nicht immer derselbe. Die Höhenschwankungen im Gefäss sind *n* mal geringer, als die in der Röhre, wenn der Querschnitt des Gefässes *n* mal grösser ist, als der der Röhre. Man giebt deshalb dem Quecksilberspiegel in dem Gefässe eine verhältnissmässig grosse Ausdehnung.



(Ch. 44.)
(Ch. 45)

Für genaue Bestimmungen ist es erforderlich, einen festen Nullpunkt zu haben. Dies wird durch die Vorrichtung erreicht, welche JEAN FORTIN*) am Barometer angebracht hat. Hier ist der Boden des Gefässes verschiebbar gemacht, indem derselbe aus einem Lederbeutel *l* (Fig. 45) besteht, gegen welchen der runde Kopf der Schraube *s* drückt. Durch entsprechendes Drehen der Schraube kann man den Quecksilberspiegel heben oder senken. Man regulirt diesen nun so, dass die Spitze des Elfenbeinstiftes *r*, welcher an dem Deckel des Gefässes befestigt ist, die Oberfläche des Quecksilbers eben berührt. Man erkennt dies leicht, indem man das Spiegelbild des Stiftes auf der Quecksilberoberfläche beobachtet. Das Barometerrohr ist von einer Messinghülse umgeben. Diese trägt eine Scala, deren Nullpunkt die Spitze des erwähnten Stiftes ist. Die Hülse hat über dem Raume, in welchem sich die Quecksilberkuppe bewegen kann, zwei einander gegenüberstehende Schlitze. Ueber dieser Hülse ist eine zweite ebenfalls mit Schlitzen versehene verschiebbar. Die oberen Ränder der Schieberschlitze werden bei einer Beobachtung genau in die Höhe der Quecksilberkuppe gebracht. Die eine Seite des vorderen Schieberschlitzes ist mit einem Nonius versehen.

Leichter und transportabler als das Gefässbarometer ist bei gleicher Genauigkeit das Heberbarometer. Dasselbe ist aus einem, an einem Ende geschlossenen, heberförmig gebogenen Glasrohre angefertigt, welches wenigstens an den Stellen der oberen und unteren Quecksilberkuppe gleichen Durchmesser haben muss. Bei wechselndem Luftdruck ändert sich in beiden Schenkeln gleichmässig die Höhe der Quecksilbersäule. Bei den Heberbarometern ist entweder das Rohr und die Scala fest, oder die Scala ist fest und das Rohr in vertikaler Richtung verschiebbar, oder das Rohr ist fest und die Scala verschiebbar. Bei Beobachtungen mit Instrumenten der beiden letzteren Klassen stellt man erst die (untere) Kuppe des offenen Schenkels auf den Nullpunkt ein und beobachtet dann die Kuppe im geschlossenen Schenkel. Im ersten Falle ist die Scala am besten auf das Glas geätzt. Man muss dann auch ablesen, wie weit die untere Kuppe von dem Nullpunkt entfernt ist. Am besten erfolgen die Ablesungen aus einer Entfernung von 2—3 Meter mittelst eines Fernrohres, welches sich an einem verticalen Stab auf- und abschieben lässt.

Die Genauigkeit der Barometermessungen wird von der Weite des Rohres beeinflusst. In

*) Richtiger FOTIN, geb. 1719 in Paris, gest. 1796 als Professor in Brest.

sehr engen Röhren büsst das Quecksilber an Beweglichkeit ein. Bei einem Durchmesser des Rohres von mindestens 13·5 Millim. wird der Einfluss der Capillarität unmerklich. Man kann die Grösse dieses Fehlers nicht mit Sicherheit aus der Röhrenweite ableiten; näherungsweise addirt man wegen der Capillardepression des Quecksilbers die Grösse $\frac{4\cdot 5}{d}$ Millim., wo d den inneren Durchmesser der Röhre bedeutet. Am besten ist es, ein Barometer mit engem Rohr mit einem solchen, bei dem der Fehler der Capillarität ausgeschlossen ist, zu vergleichen.

Die Correktionen, welche wegen der infolge des Temperaturwechsels hervorgerufenen Aenderungen der Scala und des Quecksilbers angebracht werden müssen, können mit Sicherheit durch Rechnung ausgeführt werden. Man reducirt die Beobachtungen auf 0° und hat dabei der folgenden Formel sich zu bedienen:

$$h = H\cdot\frac{5550}{5550+t}(1+Kt).$$

Hier ist h = corrigirte Barometerhöhe,
H = beobachtete Höhe,
t = Temperatur zur Zeit der Beobachtung,
K = linearer Ausdehnungscoefficient der Scala,
$\frac{1}{5550}$ = Ausdehnung des Quecksilbers für 1° innerhalb 0° und 100°.

Wenn man das Barometer anstatt mit Quecksilber mit einer Flüssigkeit von geringerem specifischen Gewicht füllt, so werden die Schwankungen der Flüssigkeitssäule grösser, das Instrument wird also empfindlicher, freilich seine Länge auch grösser. Wasser eignet sich nicht gut, weil wegen seines niedrigen Siedepunktes im Vacuum des Barometers Dämpfe von beträchtlicher Spannung sich bilden, die auf die Flüssigkeitskuppe drücken. Glycerin dagegen siedet so hoch (290°), dass dieser Gegendruck nicht in Betracht kommt. Da sein spec. Gew. etwa gleich $\frac{1}{10}$ von dem des Quecksilbers ist, so sind die Höhenschwankungen 10 mal grösser als beim Quecksilberbarometer, und das Rohr muss etwa 8 Meter lang sein*).

Eine ganz andere Art Barometer bilden die Aneroid- oder Holosterik-Barometer. Dieselben bestehen aus einer Metallbüchse mit wellig gebogenen dünnen Wänden, welche luftleer gemacht ist. Die Veränderungen des Luftdrucks rufen Bewegungen der Oberfläche hervor, welche durch Winkelhebel auf einen um seine Axe drehbaren Zeiger übertragen werden, der dieselben auf einer durch Vergleich mit einem Quecksilberbarometer hergestellten Scala anzeigt. Derartige, in den mannigfachsten Formen hergestellte Instrumente eignen sich nicht besonders zu wissenschaftlichen Beobachtungen, da sie mit der Zeit an Genauigkeit abnehmen.

4. Verhalten der Atmosphäre zur Wärme. Die specifische Wärme der trockenen Luft bei constantem Druck ist 0·23741 von der des Wassers (REGNAULT).

Der Ausdehnungscoefficient für je 1° zwischen — 30 und + 200° ist $\frac{1}{273}$ oder 0·003665 (MAGNUS, REGNAULT) (5). Bei einer durch flüssiges Stickoxydul hervorgebrachten niedrigen Temperatur wurde Luft unter einem Druck von 200 Atmosphären verflüssigt (CAILLETET) (6).

Die Schwächung, welche die Sonnenwärme beim Durchgang durch die Atmosphäre erleidet, scheint besonders die am wenigsten brechbaren ultrarothen Wärmestrahlen des Spectrums zu treffen. Der grösste Theil der Sonnenwärme wird nicht absorbirt. Die Angabe von BUFF, dass eine etwa 45 Millim. dicke Schicht trockener Luft beinahe die Hälfte der Wärmestrahlen absorbire, welche von einer auf 100° erhitzten Wärmequelle ausgehen, ist von TYNDALL (7) widerlegt worden. Nach TYNDALL soll eine 1 Meter lange Luftschicht 0·088 § Wärme absorbiren. VIOLLE (8) hat indessen durch genaue Messungen der Intensität der Sonnenstrahlung am Gipfel und am Fusse des Montblanc die Absorption für 1 Meter Luft zu 0·0070 § gefunden. Für letztere von ihnen berechnete Zahl sprechen sich auch LECHER und PERNTER aus (9). Das Hauptabsorbens ist wahrscheinlich der Wasserdampf. Indessen werden auch die Kohlensäure und die in der Atmosphäre schwebenden Organismen nicht ohne Einfluss sein.

*) Ueber ein Glycerinbarometer, vergl. Bericht über die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London, von R. BIEDERMANN, London 1877, pag. 696.

Die Erwärmung der Atmosphäre geschieht also vorzüglich von der Erdoberfläche aus. Die Temperatur ist daher in den untersten Schichten am höchsten, sie nimmt hier für ungefähr 195 Meter um 1° ab. In grösseren Entfernungen soll die Temperaturabnahme in geringerem Verhältniss vor sich gehen.

Die Abnahme der Temperatur bei der Erhebung in die Atmosphäre hat auch darin ihren Grund, dass die am Boden erwärmte Luft beim Aufsteigen in Folge der Ausdehnung sich abkühlt. Der durch die Erwärmung der Erdoberfläche gebildete Wasserdampf steigt mit der erwärmten Luft auf und wird dann durch Abkühlung in den höheren Luftschichten condensirt. Das als Thau unmittelbar am Boden verdichtete Wasser wird in Folge der Abkühlung der untersten Luftschicht durch den Boden niedergeschlagen.

Dove giebt folgende Gesammtmittelwerthe für die Temperatur der unteren Luftschichten an:

	Januar	Juli	Mittel
Nördliche Hemisphäre	9·4°	21·6°	15·5°
Südliche Hemisphäre	15·2°	12°	13·6°
Erde	12·3°	16·8°	14·5°

5. Verhalten zum Licht. — Die Luft ist nicht völlig durchsichtig. Die Theilchen derselben reflectiren das auf sie gefallene Licht, und dieses zerstreute Licht ist intensiv genug, um das Sternenlicht zu übertönen.

Vor den schwarzen Grund des Weltraumes zieht sich dieser leuchtende Vorhang und wir sehen, zumal da die blauen Lichtstrahlen stärker zerstreut werden, als die übrigen, den Himmel in blauer Farbe.*) In höheren Luftschichten, wo in Folge der grösseren Verdünnung der Luft die Reflexion des Lichtes geringer wird, wo der leuchtende Vorhang dünner wird, erscheint der Himmel dunkler und dunkler. Dass die blaue Farbe des Himmels wie das weisse Licht der Wolken vom reflectirten Licht herrührt, hat Brewster nachgewiesen, indem er zeigte, dass dieses Licht polarisirt ist.

Feste Stoffe organischer und anorganischer Natur, Staub, Rauch u. s. w. beeinträchtigen die Durchsichtigkeit der Luft. Ebenso flüssige Körper, also Wasser in Form von Nebelbläschen und Wolken. Nach Wild (10) ist der Durchsichtigkeitscoefficient einer Luftschicht von 1 Meter Länge bei

Staubfreier trockener Luft	0·99718
Trockener staubhaltiger Zimmerluft	0·99520
Staubfreier, mit Wasserdampf gesättigter Luft	0·99328

Danach vermindert Wasserdampf die Durchsichtigkeit der Luft. Dies widerspricht scheinbar der Erfahrung, denn wenn kurz vor oder nach dem Regen viel Wasserdampf in der Atmosphäre enthalten ist, so erscheint die Landschaft besonders klar. Es ist dies indessen die Folge davon, dass durch die Feuchtigkeit die Menge des in der Luft suspendirten Staubes und der umherfliegenden Keime vermindert wird. Beim Verdichten des Wasserdampfes zu flüssigem Wasser passiren denselben besonders die gelben und rothen Lichtstrahlen, und hierauf beruht die Erscheinung der Morgen- und Abendröthe. Cornu hat nachgewiesen, dass die Luft ultraviolette Strahlen absorbirt (10).

Wenn der Lichtstrahl auf seinem Wege aus dem Weltraum in die immer dichter werdenden Schichten der Atmosphäre gelangt, so wird er von seinem

*) »Wird die Finsterniss des unendlichen Raumes durch atmosphärische, vom Tageslicht erleuchtete Dünste hindurch angesehen, so erscheint die blaue Farbe.« Goethe's Farbenlehre. I. Abtheilung. Propos. 155.

geraden Wege abgelenkt, er wird gebrochen. Infolge dessen scheinen die Sterne dem Zenith näher zu stehen, als es in Wirklichkeit der Fall ist, und wir sehen die Sonne Abends noch ganz über dem Horizonte, wenn ihr unterer Rand in Wahrheit schon um 33′ unter demselben steht; der wahrnehmbare Sonnenuntergang erfolgt um zwei Zeitminuten später, der Sonnenaufgang um zwei Minuten früher, als der wahre. Wenn höhere Luftschichten zeitweilig dichter sind als die der Erdoberfläche näheren, oder wenn zwischen dem Beobachter und dem sichtbaren Gegenstand Luftschichten von verschiedener Dichtigkeit sich befinden, so kann die Erscheinung der Luftspiegelung, der Fata Morgana, des Seegespenstes u. s. w. eintreten.

Die Brechungsexponenten der trockenen Luft bei 0° und 760 Millim. Barometerstand für die FRAUNHOFER'schen Linien *A, B, C, D, E, F, G, H* sind nach KETTELER (11)

$nA = 1·00029286$	$nE = 1·00029584$
$nB = 1·00029345$	$nF = 1·00029685$
$nC = 1·00029383$	$nG = 1·00029873$
$nD = 1·00029470$	$nH = 1·00030026$

Wenn ein elektrischer Funke zwischen Metallelektroden überspringt, so zeigt das Spectrum nicht nur die Metalllinien, sondern auch die von der glühenden Luft zwischen den Elektroden herrührenden Linien. Das Emissionspectrum der Luft tritt am besten auf, wenn die Elektroden möglichst weit von einander entfernt sind. Um aus den zahlreichen Luftlinien die Metalllinien zu eliminiren, wendet man Elektroden verschiedener Metalle an; die Linien, welche gemeinschaftlich in den Spectren vorhanden sind, wenn der Funke zwischen Platinpolen, und wenn er zwischen Goldpolen übergeht, gehören dem Luftspectrum an. HUGGINS (12), ANGSTRÖM (13) und LECOQ DE BOISBAUDRAN haben diese Linien genau verzeichnet. GRANDEAU (14) und KUNDT (15) haben in dem Spectrum des Blitzes ausser den eigentlichen Luftlinien auch die Linien des Wasserstoffs und des Natriums wahrgenommen. KUNDT sowohl wie WÜLLNER haben beobachtet, dass Zickzackblitze ein Linienspectrum, Flächenblitze ein Bandenspectrum (Spectrum erster Ordnung, Verbindungsspectrum) gaben. Das Bandenspectrum des positiven Pols besteht nach THALÉN (16) aus zwei Serien von Banden, die einen von der rothen und die andern von der violetten Seite, und rührt von Stickoxyd, NO, her. Die Banden variiren unter Umständen. Der blaue Mantel am positiven Pol zeigt immer dasselbe Spectrum. Die Verschiedenheit des letzteren von dem Spectrum des Lichtes am positiven Pol hat neuerdings GOLDSTEIN (17) wiederum nachgewiesen. Wenn das Kathodenlicht durch stärkere Verdünnung statt der gewöhnlichen blauen Färbung eine lila Nuance angenommen hat, so verblasst nach G. ein grüner Streif, während sonst die Unterschiede mit dem Spectrum des positiven Lichtes bleiben. Dies letztere aber wird dem des lilablauen Kathodenlichtes völlig gleich, wenn man die Versuchsröhre mit dem positiven Licht möglichst evacuirt.

Das Absorptionsspectrum der Luft zeigt eine Menge Linien, die man nur dann wahrnimmt, wenn die durchstrahlte Schicht mehrere Meilen lang ist. ZANTEDESCHI fand zuerst, dass, wenn die Sonne sich dem Horizont nähert, neue Linien sichtbar werden und bereits vorhandene sich verbreitern, was seinen Grund darin hat, dass das Licht dann einen weit längeren Weg in der Atmosphäre zurückzulegen hat als am Mittag. Namentlich im Orange und Gelb treten Streifen auf (18). Bei feuchtem Wetter erscheinen die Streifen bei spectroskopischer Betrachtung nicht nur des Horizonts, sondern auch der oberen Regionen des Himmels. Auf hohen Bergen dagegen, wo die Schicht der Atmosphäre dünn ist, sieht man im Spectrum ultraviolette Theile, deren Wahrnehmbarkeit unter gewöhnlichen Umständen nicht möglich ist, wie JANSSEN im Himalaya, CORNU in den Alpen beobachtet hat. BREWSTER und GLADSTONE haben die atmosphärische Absorptionslinie zuerst aufgezeichnet (19).

EGOROFF (20) hat bei Betrachtung des Spectrums eines elektrischen Lichtes auf dem Mont

Valérien von der Pariser Sternwarte aus zwei breite Banden und vier schmale Streifen entdeckt, von welchen bisher nur einer bekannt war, und welche Streifen des Emissionsspectrums nach ANGSTRÖM und THALÉN entsprechen.

Das Absorptionsspectrum ist neuerdings auch von CHAPPUIS (21) studirt worden. Dasselbe zeigt 11 dunkle Banden, von denen einige mit Linien zusammenfallen, die ANGSTRÖM verzeichnet hat. CHAPPUIS schliesst aus dem Spectrum, dass das Ozon eine Ursache der blauen Farbe des Himmels ist. Dieselbe Ansicht haben auch CORNU uud W. N. HARTLEY (22) geäussert.

Bei sehr starker Dispersion lösen sich die Absorptionsbanden in feine Streifen auf. Die Absorption der Atmosphäre erstreckt sich nicht nur auf den rothen Theil des Spectrums, sondern auch auf den violetten und ultravioletten, welche Theile gegen Sonnenuntergang fast völlig ausgelöscht werden. Dies ist leichter mit Hülfe photographischer Platten als durch Okularbeobachtung zu erkennen (23).

6. Verhalten zum Magnetismus. Die Luft ist in Folge ihres Sauerstoffgehaltes eine magnetische Substanz. Man hat die täglichen Variationen der Declinationsnadel auf die Aenderungen des magnetischen Verhaltens der Atmosphäre in Folge der Temperaturschwankungen zurückzuführen versucht.

7. Atmosphärische Elektricität. Die atmosphärische Elektricität macht sich besonders in den Gewitterwolken bemerkbar. Zur Nachweisung der elektrischen Spannung in diesen wendete BENJ. FRANKLIN 1749 eine oben zugespitzte, isolirte, vertikal aufgestellte Metallstange an. Dieselbe wird durch Vertheilung elektrisch; indem am oberen Ende die der Gewitterwolke ungleichnamige Elektricität durch die Spitze ausströmt, nimmt man am unteren Ende der Stange die gleichnamige wahr. FRANKLIN's Apparat ist die Grundlage aller Elektroskopen und Elektrometer für atmosphärische Spannungserscheinungen geworden.

Die Elektricität der Gewitterwolken wechselt nach Zeichen und Spannung ungemein häufig. SAUSSURE fand während eines Gewitters nicht die Zeit, diesen Wechsel aufzuzeichnen. Ein ähnlich rascher Wechsel findet auch in den Wolken statt, wenn sie sich zu Regen verdichten. Nebel sind stets positiv elektrisch. Der ganz wolkenlose Himmel übt stets einen positiv elektrischen Einfluss aus. Vor Sonnenaufgang und am Nachmittag zeigen sich zwei Minima, am Vormittag und in den ersten Nachtstunden zwei Maxima; jährlich tritt ein Maximum im Januar, ein Minimum im Mai auf.

Während BIOT (24) jedes Theilchen der Atmosphäre für elektrisch annimmt, so zwar, dass mit Entfernung der Luftschichten von der Erdoberfläche die Dichtigkeit der Elektricität zunimmt, ist nach LAMONT die reine atmosphärische Luft gar nicht elektrisch, sondern die Erde besitzt eine gewisse Menge negativer Elektricität, welche durch die Erhöhungen der Erdoberfläche und durch die in der Atmosphäre schwebenden Nebelbläschen modificirt wird (25).

8. Quantitative Zusammensetzung der Luft. Erst verhältnissmässig spät hat man sich mit der chemischen Beschaffenheit der Luft beschäftigt. Die Mehrzahl der mechanischen Eigenschaften der Luft waren bereits bekannt, als man von ihrer wirklichen Zusammensetzung noch nichts wusste. Im 9. Jahrh. hatte der arabische Chemiker GEBER erkannt, dass Blei und Zinn bei ihrer Calcination an der Luft an Gewicht zunehmen, und er hatte dies ganz richtig der Aufnahme gewisser Lufttheilchen zugeschrieben. ECK v. SULZBACH (1489), PARACELSUS und AGRICOLA im 16. Jahrh., CAESALPINUS (um 1602), JEAN RAY (1630), ROBERT BOYLE (1661), sie alle haben die Gewichtszunahme der in der Luft erhitzten Metalle beobachtet, aber Versuche, um zu erfahren, ob ein Theil oder die Gesammtheit eines Luftquantums absorbirt würde, wurden nicht angestellt. BOYLE erklärte die Gewichtszunahme der Metalle beim Verkalken dadurch, dass er sagte, dieselben nähmen »Feuermaterie« auf. HOOKE erkannte 1665, dass der Salpeter die Verbrennung ähnlich befördere wie die Luft und schloss daraus, dass in der Luft und im Salpeter derselbe die Verbrennung unter-

haltende Bestandtheil enthalten sei. MAYOW, ein Schüler BOYLE's, verfolgte diese Thatsache weiter (1669). Nach ihm verbindet sich das calcinirte Metall mit dem in der Luft enthaltenen »Spiritus nitroaëreus«. Er zeigte auch, dass wenn ein Körper in über Wasser abgesperrter Luft verbrannt wird, das Volumen der letzteren abnimmt, dass dasselbe bei der Respiration stattfindet, und er entdeckte somit die Analogie zwischen Verbrennung und Athmung.

Diese richtigen Anschauungen MAYOW's über die Zusammensetzung der Luft fanden nicht die gebührende Beachtung und wurden von seinen Nachfolgern bald vergessen. Die STAHL'sche Phlogistontheorie kam auf und gewann die Alleinherrschaft in der Chemie. Nicht Theile der Luft oder der Innenmaterie verbinden sich mit dem brennenden Körper, sondern das in jedem brennbaren Stoffe enthaltene Phlogiston entweiche bei der Verbrennung; der Sauerstoff war dephlogistisirte Luft.

Im letzten Drittel des 18. Jahrhunderts wurde die Untersuchung der Luft wieder aufgenommen. Es war die Epoche der pneumatischen Chemie, der Untersuchung der verschiedenen Luftarten. RUTHERFORD zeigte 1772, dass die Luft einen Bestandtheil enthalte, welcher den Athmungs- und Verbrennungsprozess nicht zu unterhalten vermöge. PRIESTLEY und unabhängig von ihm SCHEELE lehrten bald darauf (1774) den anderen die Verbrennung und das Athmen unterhaltenden Bestandtheil darstellen. Dass jener als mephitische oder phlogistisirte Luft bezeichneter Stoff ein einfacher Körper ist, wurde von LAVOISIER erkannt, der ihm den Namen Azote gab, während CHAPTAL den Namen Nitrogenium einführte und im Deutschen das Gas als Stickstoff bezeichnet wurde. Der andere, die Verbrennung unterhaltende Bestandtheil der Luft wurde von LAVOISIER Oxygène, im Deutschen Sauerstoff genannt.

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Luft, die nach der Entdeckung des Sauerstoffs und Stickstoffs von vielen Seiten in Angriff genommen wurde, kam man in Folge mangelhafter Methoden zu verschiedenen Resultaten. Man schloss daraus, dass die Zusammensetzung der Luft an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten eine andere sei, dass die Luft um so besser sei, je mehr Sauerstoff darin enthalten sei. Der Apparat, der zur Luftanalyse diente, sollte die Güte der Luft messen: er wurde deshalb Eudiometer (von εὐδία, heiteres Wetter und μέτρον, Maass) genannt, ein Name, der für das analytische Gasmessrohr Bürgerrecht gewonnen hat.

CAVENDISH stellte im J. 1881 durch sehr zahlreiche Untersuchungen fest, dass die Luft stets dieselbe Zusammensetzung habe. Auch LAVOISIER und andere Chemiker fanden, dass die unter verschiedenen Verhältnissen gesammelte Luft, die über dem Meeresspiegel, die auf hohen Bergen, die im Binnenlande entnommene Luft Stickstoff und Sauerstoff stets in demselben Verhältniss enthielt. In Folge dessen lag die Annahme nahe, dass die Luft eine chemische Verbindung sei. In der That glaubten PROUT, DÖBEREINER, THOMSON u. A., dass sie aus 4 Raumtheilen Stickstoff und 1 Raumtheil Sauerstoff chemisch zusammengesetzt sei.

Gegen diese Ansicht lassen sich verschiedene Gründe geltend machen. Eine aus 4 Atomen Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehende Verbindung würde in 72 Gewichtstheilen $4 \times 14 = 56$ Gewichtstheile Stickstoff und 16 Gewichtstheile Sauerstoff oder in 100 Thln. 77·8 N und 22·2 O enthalten. Die Analyse ergiebt aber, dass 100 Gewichtstheile von Kohlensäure und Wasser befreiter Luft aus 77 Gewichtstheilen Stickstoff und 23 Gewichtstheilen Sauerstoff bestehen. Die Differenzen mit der für N_4O berechneten Zusammensetzung sind aber zu gross, um sie als Fehler der analytischen Methoden ansehen zu können. — Ferner gewinnt man durch Mischen von 21 Raumtheilen Sauerstoff und 79 Raumtheilen Stickstoft ein Produkt, welches in seinen Eigenschaften vollständig mit der Luft übereinstimmt. Bei dieser Mischung ist aber keine Temperaturveränderung wahrzunehmen, was der Fall sein müsste, wenn eine chemische Verbindung eingetreten wäre; es tritt auch keine Verdichtung ein, was im letzteren Falle wahr-

scheinlich stattfinden müsste. — Weiter ist die Löslichkeit des atmosphärischen Sauerstoffs in Wasser grösser als die des atmosphärischen Stickstoffs. Das letztere Gas diffundirt durch einen porösen Körper in einen luftleeren Raum in grösserer Menge als der Sauerstoff. Beides würde nicht stattfinden, wenn die Luft ein chemisches Individuum wäre.

Gegen eine solche Annahme erklärte sich besonders DALTON. Weil der Sauerstoff schwerer ist als der Stickstoff, so müsse, meinte er, in den unteren Schichten des Gemenges dieser Gase mehr Sauerstoft enthalten sein als in den oberen. Diese Ansicht ist indessen durch zahlreiche Versuche widerlegt worden, unter welchen wir besonders die Analysen von GAY-LUSSAC, der im Luftballon Luft aus einer Höhe von 7000 Metern gesammelt hatte und von BRUNNER, welcher die Luft auf dem Faulhorn und anderen alpinen Gipfeln untersucht hat, erwähnen wollen. Neuere Analysen der Luft haben freilich eine sehr geringe Abnahme des Sauerstoffs in grösseren Höhen und überhaupt Schwankungen im Sauerstoffgehalt ergeben.

a) Bestimmung des Sauerstoffs. Um die Analyse der Luft auszuführen, suchte man von jeher einem bestimmten Volumen derselben im kohlensäurefreien Zustand den Sauerstoff zu entziehen, um alsdann das zurückbleibende Stickstoff-Volumen zu messen, event. auch die Gewichtszunahme des den Sauerstoff absorbirenden Stoffes zu bestimmen.

Unter der grossen Menge leicht oxydirbarer Körper hat man zu dem genannten Zwecke die verschiedenartigsten angewendet. Ohne auf die Geschichte dieser analytischen Untersuchungen näher einzugehen, wollen wir nur die Methoden kurz erwähnen, welche genaue Resultate zu geben vermögen.

In der Kälte schon wird einem Luftvolumen der Sauerstoff durch Phosphor entzogen, welcher Körper zu diesem Zwecke zuerst von BERTHOLLET angewendet worden ist.

In die in einer graduirten Röhre über Quecksilber befindliche Luft bringt man ein an einem Platin- oder Kupferdraht befestigtes Stückchen Phosphor und lässt denselben so lange dort, bis das Gasvolumen nicht mehr abnimmt. Die Absorption wird erleichtert, wenn Feuchtigkeit zugegen ist. Nach O. LINDEMANN (26) wird die Luft aus einer Messröhre, wie bei dem ORSAT'schen Gasuntersuchungsapparat, in die Absorptionsröhre geschafft, welche mit Wasser und dünnen Phosphorstangen gefüllt ist. Nach Verdrängung des Wassers tritt die Oxydation sofort ein, nach deren raschen Vollendung man das Gas wieder in die Messröhre zurücktreten lässt und hier dessen Volumenabnahme ermittelt.

Bei der Absorptionsanalyse mit Phosphor darf die Temperatur nicht zu niedrig sein. Bei 20° verläuft die Oxydation in befriedigend rascher Weise, bei 7° hört sie gänzlich auf.

Eine andere volumetrische Methode der Luftanalyse beruht auf der Verbindung des Sauerstoffs mit chemisch reinem Wasserstoff zu Wasser. Das im Eudiometer befindliche Luftvolumen wird mit einer bestimmten hinreichenden Menge Wasserstoffgas gemischt, und dies Gemisch wird durch den elektrischen Funken zur Explosion gebracht, wobei sich 2 Volumina Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff zu Wasser verbinden. Aus der Volumenverminderung des Gasgemisches nach der Verpuffung und Abkühlung lässt sich demnach die in Wasser übergegeführte Menge Sauerstoff leicht berechnen; sie ist $= \frac{1}{3}$ derselben.

Dies Verfahren, welches zuerst von VOLTA angewendet worden ist, hat durch R. BUNSEN eine ausserordentliche Schärfe erlangt. Die BUNSEN'schen Verpuffungsröhren sind 800 bis 1000 Millim. lang, 20 bis 22 Millim. weit, ihre Glasdicke braucht nur etwa 2 Millim. zu betragen. Die Platindrähte, zwischen welchen der elektrische Funke überschlägt, sind am oberen geschlossenen Ende eingeschmolzen. Die Röhren erhalten mittelst der Theilmaschine eine ge-

naue Millimetereintheilung, und die den Graden derselben entsprechende Capacität wird auf's genaueste ermittelt (27).

DÖBEREINER benutzte eine verplatinirte Thonkugel, um die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff allmählich und ohne Explosion herbeizuführen; allein die gasabsorbirende Kraft der porösen Platinthonkugel beeinträchtigt die Genauigkeit der Resultate.

Dagegen gestattet die Verbrennung des explosiven Gasgemisches mit Hülfe von Palladium-Asbest oder einem elektrisch glühenden Palladiumdraht nach CL. WINKLER (28) genaue und gefahrlose Bestimmungen.

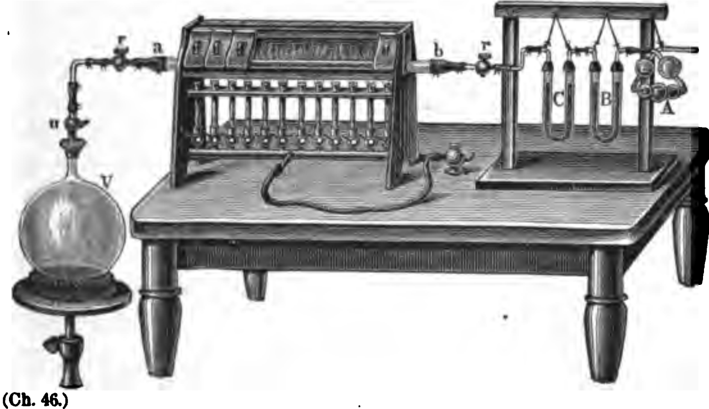
Man lässt das Gasgemisch aus einem Messrohr in langsamem Strome durch ein Capillarrohr treten, welches von einem mit Palladium überzogenen Asbestfaden angefüllt und von einer Flamme gelinde erhitzt ist. Die Gase gelangen in eine Pipette, aus welcher man dieselben wieder in die Messröhre zurücktreten lässt. Statt dessen kann man ein Capillarrohr benutzen, in welches Platindrähte eingeschmolzen sind, die durch einen ganz dünnen Palladiumdraht verbunden sind, und man kann diesen durch den elektrischen Strom ins Glühen bringen.

REGNAULT und REISET, ferner FRANKLAND und WARD haben Apparate zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft construirt, mittelst welcher die Fehlergrenzen bis auf $\frac{1}{10000}$ herabgedrückt sind.

Einem Luftvolumen kann der Sauerstoff rasch durch eine alkalische Lösung von pyrogallussaurem Alkali entzogen werde. Dies Verfahren ist bereits 1820 von CHEVREUL eingeführt, später von J. v. LIEBIG genauer ausgearbeitet worden.

Man bringt mittelst einer Pipette mit gekrümmter Spitze Kalilauge und dann Pyrogallussäurelösung in das Eudiometer, oder man führt die letztere ein, indem man eine an einem Platindraht befestigte Kugel von Papiermaché mit pyrogallussaurem Kali tränkt und in die Röhre bringt. Die Sauerstoffabsorption erfolgt rasch, indem sich die Flüssigkeit infolge Bildung humusartiger Substanzen tiefbraun färbt. Nach Untersuchungen von BOUSSINGAULT (29), sowie von CALVERT und CLOËZ (30), bildet sich dabei eine geringe Menge Kohlenoxyd, was die Genauigkeit der Bestimmung natürlich beeinträchtigen muss. Das Kohlenoxyd scheint übrigens nur bei energischer Oxydation aufzutreten, weniger, wenn man mit verdünntem Sauerstoff und wenig concentrirtem Absorptionsmittel arbeitet. POLECK (31) hat bei Luftanalysen mit Pyrogallussäure das Auftreten von Kohlenoxyd nicht bemerkt.

Gewichtsanalytisch wurde die Zusammensetzung der Luft zuerst von DUMAS und BOUSSINGAULT (32) im Jahre 1841 ermittelt. Bei dieser Methode dient der folgende Apparat (Fig. 46).



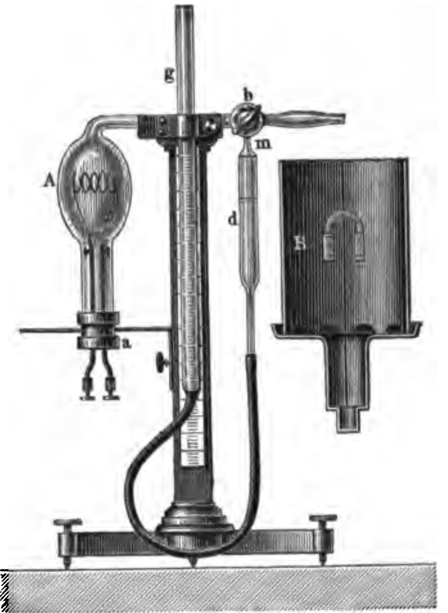
(Ch. 46.)

Ein Ballon *V* von 15 bis 20 Liter Rauminhalt ist mit einer Armatur aus Kupfer versehen, welche den Hahn *u* besitzt und auf die Luftpumpe geschraubt werden kann. Der Ballon wird durch die Hahnröhre *r* in Verbindung mit der Röhre *ab* aus schwer schmelzbarem Glase gebracht, welche mit metallischem Kupfer angefüllt ist. Ballon und Röhre sind luftleer gemacht, und ihr Gewicht ist mit Sorgfalt ermittelt. Die Röhre, welche in einem Verbrennungsofen liegt, wird an ihrem Ende *b* durch Vermittlung der Hahnröhre *r* mit einer Anzahl von Absorptions-

röhren *C*, *B*, *A*, verbunden. *A* ist ein LIEBIG'scher Kugelapparat, der zum Zweck der Absorption von Kohlensäure mit Kalilauge gefüllt ist; die U-Röhren enthalten mit Schwefelsäure imprägnirte Bimsteinstückchen, um das Wasser der zu untersuchenden Luft zurückzuhalten. Sicherer ist es, die Anzahl dieser Absorptionsapparate zu vermehren. Man erhitzt nun bei geöffneten Hähnen *r* die mit Kupfer gefüllte Röhre zum Glühen. Wird dann der Hahn *u* des Ballons geöffnet, so fliesst Luft, deren Geschwindigkeit man durch Beobachtung der den Kaliapparat passirenden Blasen ermessen kann, durch diesen, wo sie ihre Kohlensäure verliert, durch die Wasser absorbirenden U-Röhren in die glühende Röhre, wo sich der Sauerstoff vollständig mit dem Kupfer verbindet, so dass reiner Stickstoff in den Ballon dringt. Sobald hier das Gleichgewicht mit dem Luftdruck hergestellt ist, schliesst man den Hahn *u*, lässt die Röhre *ab* erkalten und wägt beide Theile. Die Gewichtszunahme des Ballons giebt die Menge des eingetretenen Stickstoffs an, die Gewichtszunahme der Röhre die Menge Sauerstoff, welche sich mit dem Kupfer verbunden hat, plus der Menge Stickstoff, welche die Röhre anfüllt. Das Gewicht der letzteren wird bestimmt, indem man die Röhre luftleer macht und ein drittes Mal wägt. Wenn man dasselbe zu dem Gewicht des im Ballon enthaltenen Stickstoffs hinzufügt, so hat man das Gewichtsverhältniss, in welchem Sauerstoff und Stickstoff in der kohlensäurefreien und trocknen Luft enthalten sind.

Ein von PH. v. JOLLY (33), angegebener Apparat gestattet, die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft in kurzer Zeit mit grosser Genauigkeit auszuführen. Mittelst desselben wird der Sauerstoff ebenfalls durch glühendes Kupfer entfernt, das Kupferoxyd aber nicht gewogen.

Das Glasgefäss *A* von etwa 100 Cbcentim. Inhalt wird mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, indem bei passender Stellung des Dreiweghahn *b* das sich hier anschliessende Glasrohrende mit der Luftpumpe verbunden wird. Durch Umhüllung des Gefässes *A* mit dem Blechcylinder *B* der mit gestossenem Eis angefüllt ist, wird die Luft auf die Temperatur 0° gebracht. Die Messung des Druckes wird mittelst der beiden durch Gummischlauch mit einander verbundenen Glasröhren *d* und *g* ausgeführt. Die Röhre *g* ist in der Hülse *f* verschiebbar. Die Höhe des Quecksilbers in *g* wird auf der am Stativ befindlichen Millimeterscala abgelesen. Durch den Dreiweghahn *b* können das Gefäss *A* und die Röhre *d* zugleich mit der Atmosphäre in Verbindung gesetzt werden. Es wird dann *g* so lange verschoben, bis das Quecksilber die Spitze bei *m* gerade berührt. Der Dreiweghahn wird nun so gedreht, dass *A* nur noch mit *d* communicirt. Der abgelesene Barometerstand giebt dann den Druck der Füllung bei 0° an. Nun wird die in *A* befindliche Kupferspirale durch den elektrischen Strom ins Glühen gebracht. Das Kupfer verbindet sich mit dem Sauerstoff. Nach wiederholtem Glühen ist keine Druckabnahme mehr bemerklich. Der mit schmelzendem Eis gefüllte Blechcylinder wird wiederum um das Gefäss *A* gebracht, und die Röhre *g* wird derart verschoben, dass das Quecksilber in *d* wieder gerade die Spitze *m* berührt. Die Druckabnahme wird an der Scala abgelesen; sie giebt den Druck des zurückgebliebenen Stickgases an. Sei z. B. der Druck der Luft vor Erhitzung des Sauerstoffs gleich 708·50 Millim., nachher gleich 562·23 Millim., so ist das Volumen 1 auf das Volumen $\frac{562 \cdot 23}{708 \cdot 50} = 0 \cdot 79355$ zurückgegangen. In 100 Raumtheilen sind also 79·355 Stickstoff und 20·645 Sauerstoff.



(Ch. 47.)

F. FISCHER hat den JOLLY'schen Apparat vereinfacht (34), indem er das Kühlgefäss *B* be-

seitigt hat. Infolge dessen sitzt das Gefäss *A* auf dem einen Schenkel des Manometers *gd*, dessen anderer Schenkel verschiebbar ist.

CAVENDISH fand als Mittel aus 400 Versuchen, dass 100 Thle. Luft 20·83 Thle. dephlogistisirte Luft oder Sauerstoff enthalten. SCHEELE fand nach vielen Analysen 27 Vol.-% Sauerstoff, LAVOISIER 27 bis 28. Genauere Untersuchungen wurden im Jahre 1804 von GAY-LUSSAC und HUMBOLDT mittelst des VOLTA'schen Eudiometers angestellt. Sie fanden im Mittel 21 Vol. Sauerstoff in 100 Vol. Luft. Aehnliche Resultate erhielten DAVY und andere englische Chemiker.

DUMAS und BOUSSINGAULT fanden im April 1841 nach ihrer gewichtsanalytischen Methode in Paris 23·01 Gew.-% Sauerstoff. Nach derselben Methode fand LEVY in Kopenhagen im November und December 1841 im Mittel 22·998, an der Küste 23·01, STAS in Brüssel 23·04 bis 23·08, in zwei Versuchen 23·11 und 23·14, MARIGNAC in Genf, 1842, erhielt 23·01, 23 und 22·97 Gew.-%, BRUNNER in Bern 23, 22·89 und 22·97, VERVER in Gröningen 22·998 Sauerstoff.

Die genauen eudiometrischen Methoden von BUNSEN, sowie von REGNAULT und REISET haben noch zuverlässigere Resultate ergeben. Ersterer fand in Heidelberg den Sauerstoffgehalt zu 20·96 Vol.-% oder 23·17 Gew.-% als Mittel aus einer grossen Zahl von Analysen. REGNAULT hat sehr viele Analysen von Luft verschiedener Orte der Erdoberfläche ausgeführt. Einige seiner Resultate sind die folgenden (35).

Anzahl der Analysen	Lokalität	Gehalt an Sauerstoff Minimum	Maximum
100	Paris	20·913	20·999
9	Lyon	20·918	20·966
30	Berlin	20·908	20·998
10	Madrid	20·916	20·982
23	Genf und Chamounix	20·909	20·993
17	Hafen von Toulon	20·912	20·982
5	Atlantischer Ocean	20·918	20·965
2	Ecuador	20·960	—
2	Gipfel des Pichincha	20·949	20·988
2	Südpolarsee	20·860	20·940
1	Meerbusen von Bengalen	20·46	—
1	Ganges bei Calcutta	20·39	—

Obgleich die gefundenen Unterschiede nur gering sind, so sind sie doch zu gross für die bei REGNAULT's genauer Methode gestatteten Beobachtungsfehler. Es geht daraus hervor, dass in den tropischen Zonen der Sauerstoffgehalt der Luft etwas geringer ist, als in den gemässigten.

Aehnliche Verschiedenheiten zwischen Land- und Stadtluft hat ANGUS SMITH gefunden (36). Nach ihm enthält die Luft der Haiden und Berge des schottischen Hochlandes gewöhnlich 21 Vol.-% Sauerstoff, in der Luft grösserer Städte sinkt der Sauerstoffgehalt auf 20·81, in Bergwerken auf 20·26%.

JOLLY hat nach seiner oben beschriebenen genauen Methode in den Monaten Juni, Juli, October und November 1877 in München mehrere Versuchsreihen ausgeführt (37), aus welchen hervorgeht, dass der Sauerstoffgehalt von 21·01 bis 20·53% schwankt, wobei die Jahreszeit und besonders die Windrichtung auf die Zusammensetzung der Luft sich von Einfluss gezeigt hat. Während des Aequatorialstroms der Atmosphäre wurde der geringste, während des Polarstroms der grösste Sauerstoffgehalt beobachtet. Es scheint also, dass in den Tropen die Sauerstoffabsorption

eine reichlichere ist, als in der Nähe der Pole, und dass dort der Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation bedeutend grösser ist, als die Sauerstoffentwicklung durch die Vegetation. Es ist sehr wünschenswerth, dass die meteorologischen Stationen in Stand gesetzt würden, täglich Sauerstoff-Bestimmungen auszuführen, um die Ursachen der Schwankungen im Gehalt der Luft aus denselben festzustellen.

FRANKLAND hat bei Untersuchung der Luft auf hohen Schweizer Bergen eine geringe Verminderung des Sauerstoffgehalts in grösseren Höhen constatirt.

Hieran schliesst sich eine Annahme von MORLEY (38), welcher aus vergleichenden Beobachtungen des Luftdrucks, der Luftströmungen und der Schwankungen im Sauerstoffgehalt der Luft folgert, dass die Luft, die weniger Sauerstoff enthält, durch einen absteigenden Strom aus der Höhe der Atmosphäre herbeigeführt werden, und dass dort der Sauerstoffmangel die Folge davon sei, dass in einer verticalen Säule eines Gemisches zweier Gase von verschiedener Dichtigkeit das specifisch schwerere sich unten, das leichtere oben sich anhäufe.

b) Ozon. Die active Modification des Sauerstoffs, das Ozon, wird in der Atmosphäre stets, aber nur in geringer Menge angetroffen. Das Ozon bildet sich dort durch mannigfache Processe: durch die Entladung elektrischer Schläge aus dem Sauerstoff, auch aus dem Wasser in der Luft; ferner bei den Verbrennungen, bei der Verdunstung von Wasser, endlich durch Aneinanderreiben der Lufttheilchen, wodurch deren elektrischer Zustand vermehrt wird. Das Vorhandensein des Ozons ist stets mit der Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrit verbunden, welche letzteren beiden Stoffe ihre Bildung dem Activwerden des Sauerstoffs, der Einwirkung des Ozons auf das Wasser und das atmosphärische Ammoniak verdanken. Vielleicht aber ist Ozon bisher stets mit Wasserstoffsuperoxyd verwechselt worden. Der fortwährenden Erzeugung von Ozon steht ein fortwährender Verbrauch desselben entgegen; besonders die organischen Verunreinigungen der Luft werden durch das Ozon zerstört.

Das starke Oxydationsvermögen des Ozons giebt Mittel zur Erkennung desselben an die Hand. Papier, welches mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister getränkt ist, wird durch Einwirkung von Ozon infolge des Freiwerdens von Jod gebläut. Freilich wird diese Reaction auch durch Chlor und die höheren Oxyde des Stickstoffs hervorgebracht. Ozonhaltige Luft verliert aber, wie zuerst ANDREWS (39) gezeigt hat, diese Eigenschaft, wenn sie durch glühende Röhren geleitet wird, während bei Gegenwart von Chlor oder den höheren Stickstoffoxyden unter gleichen Umständen die Reaction nicht ausbleibt. Mit Mangansulfatlösung getränktes Papier wird durch Einwirkung von Ozon infolge Bildung von Mangansuperoxyd gebräunt, von Chlor und Brom nicht; desgl. wird Papier mit Thalliumoxydlösung durch Bildung von Thalliumtrioxyd braun, während salpetrige Säure darauf ohne Einwirkung ist und Wasserstoffsuperoxyd das gebräunte Thalliumpapier bleicht. Ozon (auch Chlor) entfärbt Indigolösung sofort, Wasserstoffsuperoxyd thut dies erst nach Zusatz von Eisenvitriol. Nach R. BÖTTGER (40) ist ein gutes Reagens auf Ozon eine vollkommen säurefreie Lösung von Goldchlorid. Papier, welches ganz schwach mit einer solchen Lösung getränkt ist, färbt sich durch Einwirkung von Ozon erst schwach, später intensiv dunkelviolett. Salpetrige und Salpetersäure ändern das Papier nicht.

Die Menge des in der Luft enthaltenen Ozons bestimmt man gewöhnlich colorimetrisch, meist mit Hülfe des von SCHÖNBEIN zuerst empfohlenen Jodkaliumstärkepapiers.

Filtrirpapier wird mit einer Lösung von 15 Thln. Stärke, 200 Thln. Wasser und 1 Thl. Jodkalium getränkt und im Dunkeln getrocknet. Nach der Einwirkung des Ozons tritt auf Befeuchten des Papiers die blaue Farbe der Jodstärke deutlich hervor. Die Farbennuance wird mit einer Farbenscala verglichen. Dies Verfahren ist aber sehr ungenau, da andere Stoffe, wie z. B. salpetrige Säure, ja das Sonnenlicht ebenfalls Blaufärbung hervorrufen, da gewisse Agentien, wie Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure, die blaue Farbe zerstören, da diese auch durch blosse

Verflüchtigung des Jods verschwinden kann, da die Beschaffenheit des Papiers von Einfluss ist, und da endlich der Grad der Färbung nicht der Zeitdauer der Exposition des Papiers proportional ist.

HOUZEAU benutzt deshalb die Bläuung, welche das aus dem Jodkalium durch Ozoneinwirkung entstehende Kali auf Lakmus hervorbringt. Streifen aus weinrothem Lakmuspapier werden zur Hälfte mit Jodkaliumlösung getränkt. Dieser Theil wird dann durch Ozon gebläut; eine Röthung der andern Hälfte würde auf freie salpetrige oder eine andere Säure deuten. Auch dies Verfahren eignet sich wegen der Schwierigkeit, ein empfindliches Lakmuspapier herzustellen und die Farbennuancen zu erkennen, nur zum qualitativen Nachweis.

Papier, das mit einer Lösung eines Thallosalzes getränkt ist, kann wegen der entstehenden Bräunung ebenfalls zur Ozonoskopie benutzt werden. Das Oxyd büsst aber durch Kohlensäureanziehung an Empfindlichkeit ein.

Um einigermaassen genaue Resultate zu erhalten, muss man gemessene Luftmengen durch Röhren streichen lassen, welche das Reagenspapier enthalten, oder durch Metallsalzlösungen, welche durch Ozon dauernd verändert werden. ZENGER (41) fand nach dem Passiren von 100 Liter Luft durch eine verdünnte Lösung von Jodwasserstoff, dass das frei gewordene Jod 0·001 bis 0·002 Milligrm. Ozon entsprach. Im Observatorium zu Montsouris bei Paris leitet man die Luft durch eine Lösung von arsenigsaurem Kalium und Jodkalium. Das freiwerdende Jod oxydirt die arsenige Säure zu Arsensäure. Täglich wird die durchgeleitete Luftmenge notirt, und die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonatlösung und einprocentigem Stärkekleister versetzt. Dann lässt man aus einer Bürette Jodlösung (1:1000) zutropfen, bis bleibende Bläuung eintritt. Ein Parallelversuch wird angestellt, indem man ebenso viel destillirtes Wasser, arsenigsaures Kalium, Jodkalium, kohlensaures Ammoniak und Stärke nimmt und die Lösung mit derselben Jodlösung titrirt. Die Differenz ergiebt die Menge des oxydirten arsenigsauren Kaliums, woraus der Ozongehalt der angewendeten Luftmenge zu berechnen ist (42).

c) Wasserstoffsuperoxyd. Nach EM. SCHÖNE sind alle Mittel, welche man angewendet hat, um das Vorhandensein von Ozon in der Atmosphäre zu begründen, nicht stichhaltig, und der Ozongehalt derselben sei noch unbewiesen. Dagegen hat SCHÖNE, wie auch früher schon SCHÖNBEIN u. a., nachgewiesen, dass Wasserstoffsuperoxyd ein normaler Bestandtheil der Atmosphäre ist.

Dieser Körper giebt mit Jodkalium und Thalliumoxydul dieselben Reactionen wie Ozon. Eine Bräunung des Mangansulfat-Papiers findet durch Wasserstoffsuperoxyd allein allerdings nicht statt; wohl aber, wenn eine Spur von Ammoniumcarbonat zugegen ist, welches in der Luft stets vorhanden ist.

Ein Mittel, welches mit Sicherheit das Vorkommen von Ozon in der Atmosphäre beweisen könnte, ist das metallische Silber. Nur einmal unter vielen Versuchen bemerkte SCHÖNE nach längerer Frist die Bräunung einer im Freien aufgehängten Silberplatte, von der er indess vermuthet, sie sei durch Schwefelwasserstoff hervorgebracht.

SCHÖNE (43) hält es nicht für nöthig, ausser dem Wasserstoffsuperoxyd noch ein anderes oxydirendes Agens, wie Ozon, in der Luft anzunehmen.

Derselbe (44) hat vom 1. Juli 1874 bis 30. Juni 1875 alle atmosphärischen Niederschläge in Moskau auf Wasserstoffsuperoxyd geprüft. Er schliesst aus seinen Beobachtungen, dass ein Minimum an Wasserstoffsuperoxyd in den Wintermonaten, ein Maximum im Juli vorhanden ist. In Bezug auf die Tageszeit soll ein Maximum in den Nachmittagsstunden (4 Uhr) eintreten, ein Minimum nach Mitternacht. Bei Südwinden enthalten die atmosphärischen Niederschläge mehr Wasserstoffsuperoxyd als bei Nordwinden, und SCHÖNE glaubt, dass der Gehalt der Atmosphäre an demselben in dem Maasse wächst, als man sich dem Aequator nähert.

Die Gesammtmenge Wasserstoffsuperoxyd, welche während eines Jahres mit den atmosphärischen Niederschlägen zum Erdboden gelangt, ist nach SCHÖNE nur gering; sie beträgt nur 109·4 Milligrm. auf 1 □Meter (in 599·9 Liter Wasser)

oder 1·094 Kgrm. auf 1 Hektar. In der Atmosphäre selbst ist die Menge dieses Körpers noch geringer. Das von SCHÖNE beobachtete Maximum beträgt 1·4 Cbcentim. Superoxyddampf in 1000 Cbcentim. Luft, das Mittel nur 0·38 Cubikcentim. Trotzdem sind diese geringen Mengen nicht ohne Bedeutung für den Haushalt der Natur; sind sie ja doch nur der Rest derjenigen Menge, welche zur Oxydation von Ammoniak, organischen Fäulnissprodukten u. s. w. verwendet worden ist.

d) Kohlensäure. Ein im Vergleich zum Sauerstoff und Stickstoff in nur sehr geringer Menge vorhandener, aber doch sehr wichtiger Bestandtheil der Atmosphäre ist die Kohlensäure.

Man kann die Bestimmung der Kohlensäure zugleich mit der des Wassergehalts der Luft nach einem von REGNAULT, BRUNNER, SAUSSURE u. a. angewendeten Verfahren ausführen. Dasselbe besteht darin, dass man durch Ausfliessen von Wasser aus einem Aspirator ein bestimmtes Volumen Luft durch ein System von Uförmigen Röhren strömen lässt, in welchen geeignete Absorptionsmittel die Kohlensäure und den Wasserdampf zurückhalten.

Die Luft muss zuerst zwei Röhren passiren, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimstein oder damit benetzte Glasstücke enthalten. Hier wird die Feuchtigkeit und etwa vorhandenes Ammoniak zurückgehalten. Zwei folgende Röhren sind mit feuchtem Aetzkalk oder Aetzkali gefüllt, um die Kohlensäure zu absorbiren. Dann folgen zwei Röhren, die wieder mit Wasser absorbirenden Mitteln gefüllt sind, um die von der Luft aus den beiden mittleren Röhren mitgerissene Feuchtigkeit zurückzuhalten. Die Gewichtszunahme der beiden ersten Röhren giebt den Wassergehalt, die der drei folgenden den Kohlensäuregehalt an. Die letzte mit dem Aspirator in unmittelbarer Verbindung stehende Röhre soll verhindern, dass aus dem Aspirator Wasserdampf in die folgende gewogene Röhre gelange.

Das Volumen des aus dem Aspirator geflossenen Wassers ist nicht genau gleich dem Volumen der eingetretenen Luft, sondern etwas grösser, da die in den Aspirator kommende ganz trockne Luft sich dort mit Feuchtigkeit sättigt, d. h. sich um das Volumen Wasserdampf ausdehnt, welches bei der Versuchstemperatur sich bilden kann. Um diese zu erkennen, ist der Aspirator mit einem Thermometer versehen. Man muss also das gefundene Volumen feuchter Luft unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfs bei der Versuchstemperatur auf trockne Luft von 0° C. und 760 Millim. Barometerstand reduciren. Das Volumen der in den Aspirator gedrungenen Luft findet man durch Messung oder Wägung des ausgeflossenen Wassers, oder, nachdem der Rauminhalt des Aspirators genau bestimmt worden ist, durch gänzliches Entleeren desselben. Wenn man die gefundene und corrigirte Anzahl Cubikcentimeter Luft mit 0·0012932 (dem Gewicht von 1 Cbcentim. Luft bei 0° und 760 Millim. Druck in Grammen) multiplicirt, so hat man das Gewicht der Luft und kann nun berechnen, wie viel Wasser in 100 oder 1000 oder 10000 Gewichtstheilen Luft enthalten ist.

Ein anderes bequemeres Verfahren zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft ist von PETTENKOFER angegeben (45).

Dasselbe beruht darauf, dass man einem bekannten Volumen Luft eine gemessene Menge titrirtes Barytwasser zusetzt. Die Kohlensäure wird von diesem absorbirt; man lässt das ausgeschiedene Bariumcarbonat sich absetzen und titrirt einen Theil der klaren Flüssigkeit von neuem mit Oxalsäurelösung. Die Titerdifferenz entspricht der Menge der absorbirten Kohlensäure.

Die Luft wird in einer 6 Liter-Flasche abgemessen. Die Capacität derselben bestimmt man durch Wägen der Flasche, wenn sie trocken und leer und andererseits, wenn sie mit Wasser gefüllt ist. Die sorgfältig getrocknete Flasche wird nun mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, indem man einen gewöhnlichen Blasebalg, an dessen Spitze ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr befestigt ist, wirken lässt. Man bläst etwa das fünffache Volumen der Flasche hindurch, um die in der Flasche befindliche Luft sicher zu verdrängen. Es ist daher

gut, das von dem Blasebalg bei jedem Hube gelieferte Luftvolumen zu kennen. Nach der Füllung lässt man mittelst einer Pipette 50 Cbcentim. einer titrirten Barytlösung auf den Boden der Flasche laufen, verschliesst dann mit einer Kautschukkappe und notirt Temperatur und Barometerstand. Wenn man wiederholt umschüttelt, ist nach einer halben Stunde alle Kohlensäure absorbirt. Man giesst dann den Inhalt der Flasche rasch in ein kleines, trocknes Fläschchen, welches davon nahezu gefüllt wird, und verschliesst dieses sofort. Nach Absetzen des Bariumcarbonats hebt man mittelst der Pipette einen Theil Flüssigkeit (20 Cbcentim.) heraus und titrirt diesen mit $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure. Wendet man eine Oxalsäurelösung mit 2·8636 Grm. im Liter an, so entspricht 1 Cbcentim. derselben 0·001 Grm. CO^2.

Aus der erhaltenen Menge Kohlensäure ergiebt sich leicht die von den zugesetzten 50 Cbcentm. Barytlösung absorbirte. Diese Menge war in dem bekannten Luftvolumen minus 50 Cbcentim. (welches Volumen Luft von dem zugesetzten Barytwasser verdrängt worden war) enthalten. Man muss noch Correcturen wegen der Temperatur- und Druckschwankungen anbringen, d. h. das Volumen der analysirten Luft und das der gefundenen Kohlensäure auf 0° und 760 Millim. Barometerstand reduciren.

Um den mittleren Kohlensäuregehalt der Luft während einer längeren Zeitperiode anzugeben, leitet man mittelst eines Aspirators ein durch dessen Gewichtsdifferenz vor und nach dem Versuche zu bestimmendes Luftvolumen durch Barytwasser von bestimmtem Gehalt, welches sich in einer nach dem Lufteintritt zu geneigten langen Glasröhre befindet. Man lässt die durchstreichenden Luftblasen in mässiger Geschwindigkeit auf einander folgen, so dass man sie einzeln beobachten kann. Schliesslich lässt man den Inhalt der Absorptionsröhren in eine kleine Flasche fliessen und titrirt das Barytwasser wie oben beschrieben. Diese Methode ist namentlich da anwendbar, wo die Luft eines unzugänglichen Ortes untersucht werden soll, welche man nur durch Hinführung einer Röhrenleitung erreichen kann.

W. Hesse hat die Pettenkofer'sche Methode erheblich vereinfacht (46), insofern als nach seinem Verfahren kleinere Luftvolumina beansprucht werden und die Titrirung des Barytwassers vor völligem Absetzen des Bariumcarbonats vorgenommen werden kann.

Mehrere kleine sogen. Erlenmeyer'sche Flaschen (von $\frac{1}{8}$ bis 1 Liter Inhalt) werden an dem Untersuchungsorte mit Luft gefüllt, indem man daselbst die mit Wasser gefüllten Flaschen ausleert. Man steckt dann einen doppelt durchbohrten Pfropfen auf die Flasche. In der einen Durchbohrung befindet sich eine mit titrirtem und durch Rosolsäurelösung gefärbtem Barytwasser gefüllte 10 Cbcentim.-Pipette, deren Inhalt man in die Flasche fliessen lässt; die verdrängte Luft kann durch die zweite Durchbohrung entweichen. Hierauf werden beide Oeffnungen durch Glasstäbe verschlossen. Nach einiger Zeit, während welcher wiederholt umgeschüttelt wurde, bringt man in die eine Oeffnung des Pfropfens eine mit Oxalsäurelösung gefüllte Pipette, deren Spitze möglichst tief in das Innere der Flasche reicht. Aus dieser lässt man soviel zufliessen, bis die völlige Entfärbung die Vollendung der Neutralisation anzeigt. Bei Berechnung der Analysen müssen Temperatur und Druck wie gewöhnlich berücksichtigt werden. Es ist zu bemerken, dass bei dieser Methode in Folge der geringeren Luftvolumina, die im Vergleich zu der Pettenkofer'schen in Anwendung kommen, die Fehler, z. B. die aus der unvermeidlichen Berührung des Barytwassers mit der umgebenden Luft resultirenden, grösser werden; auch ist beim Titriren des durch das Carbonat getrübten Barytwassers die Endreaction nur schwer zu erkennen.

Da, wo es auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, sondern wo nur grosse Differenzen constatirt werden sollen, kann man sich des leicht und rasch auszuführenden minimetrischen Verfahrens zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft bedienen, welches von A. Smith herrührt und von G. Lunge verbessert und in Deutschland bekannt gemacht ist. Nach dieser Methode wird nicht, wie bei den bisher beschriebenen, ein bestimmtes Luftvolumen mit wechselnden

Mengen Barytlösung behandelt, sondern eine stets gleiche Menge Barytwasser wird so lange mit der zu untersuchenden Luft behandelt, bis die erste sichtbare Trübung des Barytwassers eintritt (47).

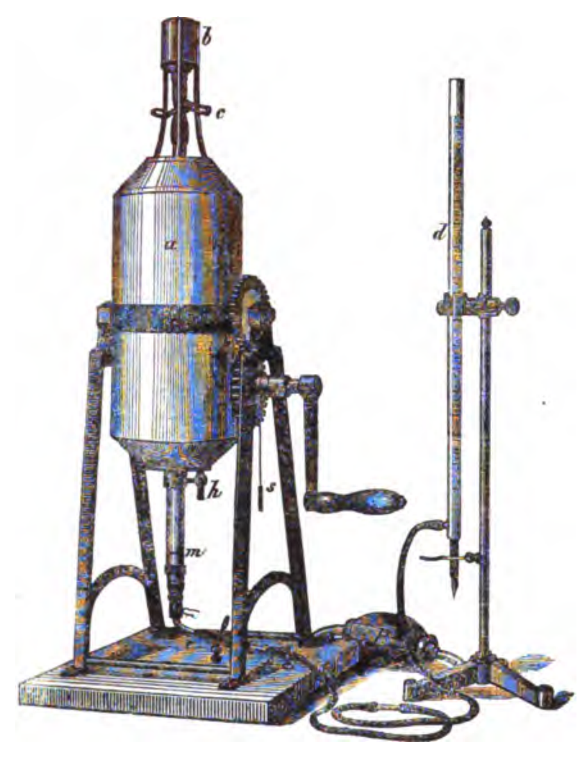
Ein Fläschchen (sogen. Opodeldok-Glas) von etwa 50 Cbcentim. Inhalt ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. In der einen Bohrung steckt ein grades bis zum Boden der Flasche führendes Glasrohr, welches am andern Ende ein Stück Kautschukschlauch trägt; durch die andere Bohrung geht ein dicht unter dem Kork endigendes Glasrohr, das aussen rechtwinklig gebogen, durch einen Kautschukschlauch mit einem Gummiballon von etwn 25 Cbcentim. Inhalt verbunden ist. An letzterem Kautschukrohr ist nahe am Fläschchen ein Längseinschnitt angebracht, welcher wohl den Austritt, aber nicht das Eindringen von Luft beim Spiel des Ballons gestattet. Ein zweites Ventil befindet sich am Ende des graden Glasrohres. Dies wird zweckmässig so hergestellt, dass man in dem Kautschukschlauch auf einem Ringe eine gestielte Glaskugel derart befestigt, dass die Luft von oben her passiren kann, während die Flaschenluft von unten her das Glaskügelchen an den Ventilsitz presst. Man bringt nun in das Fläschchen 10 Cbcentim. Barytwasser (6 Grm. BaO in 1 Liter), verkorkt, schüttelt, und presst dann den Kautschukballon zusammen. Die Luft desselben entweicht durch das an dem langen Ballonschlauch befindliche Ventil. Beim Loslassen des Ballons füllt derselbe sich wieder mit Luft, die aber nur durch das Ventil an der graden Glasröhre eintreten kann und somit das Barytwasser passiren muss, wo sie ihre Kohlensäure abgiebt. Man wiederholt diese Ballonfüllungen so lange, bis der Inhalt des Fläschens so trübe geworden ist, dass eine Marke an demselben nicht mehr deutlich erkannt werden kann. Diese Marke besteht in einem schwarzen Strich auf einem weissen Papier, welches, mit dem Strich nach innen, an der Flaschenwand befestigt ist. Die Anzahl der Ballonfüllungen plus dem Inhalt des Fläschens giebt das Luftvolumen, welches bis zum Eintreten der Trübung erforderlich war. Diese Luftmengen variiren nach dem Vorhandensein von Kohlensäure.

Dies Verfahren ist zwar sehr einfach, ist aber mit vielen Fehlern behaftet. Volumen des Fläschens und des Ballons, Durchmesser des ersteren, Dicke und Farbe des Glases, Undeutlichkeit des Index sind von grossem Einfluss und werden selten bei zwei Apparaten völlig übereinstimmen. Auch sollte ein jeder Apparat geaicht werden, d. h. es sollte nach der PETTENKOFER'schen Methode bestimmt werden, welcher Kohlensäuregehalt der Luft der verschiedenen Zahl von Ballonfüllungen entspricht. LUNGE hat zwar eine Tabelle dafür entworfen; allein abgesehen von der Schwierigkeit, dem Ballon stets genau dieselben Dimensionen zu geben, ist es nicht leicht, die Luft vollständig aus dem Ballon zu pressen oder dies in sich stets gleichbleibender Weise zu thun. Man kann von den hieraus sich ergebenden Fehlern dadurch unabhängig werden, dass man an Stelle des Kautschukballons einen graduirten Aspirator anbringt, aus dem man das Wasser bis zum Eintritt der Trübung ausfliessen lässt.

Ein Verfahren, die Kohlensäure der Luft direkt auf gasvolumetrischem Wege zu bestimmen, ist von CL. WINKLER mitgetheilt worden (48).

Ein cylindrisches Glasgefäss von etwa 5 Liter Inhalt, welches an beiden Enden in Rohransätze ausläuft, ist von einem Blechmantel *a* umgeben. Der Zwischenraum wird zur Abhaltung von Temperaturschwankungen durch Hahn *h* mit Wasser gefüllt. Auf dem Glasgefäss sitzt ein cylindrischer Trichter *b*, der durch einen mit Quetschhahn *c* versehenen Kautschukschlauch mit jenem verbunden ist. Der untere Rohransatz ist mit einer Marke *m* versehen, bis zu welcher der Inhalt des Glasgefässes bestimmt ist. An diesem Rohransatz sitzt ein durch einen Quetschhahn *e* abschliessbarer Kautschukschlauch, welcher ein Stück Glasrohr trägt. Dieses kann durch Schlauchverbindung mit einer Kautschukpumpe *p* oder mit einer Bürette *d* in Anschluss gebracht werden. Das cylindrische Blechgefäss ruht mit zwei in der Höhe seines Schwerpunkts angebrachten Zapfen in den Lagern eines Stativs und kann durch einen einfachen Mechanismus um diese Achse gedreht werden. Mit Hülfe der Kautschukpumpe füllt man nun das Glasgefäss mit der zu untersuchenden Luft, stellt dann die Verbindung mit der mit Wasser gefüllten Bürette durch den an dieser befestigten, ebenfalls mit Wasser gefüllten Schlauch *f* her und lässt nun aus der Bürette so viel Wasser zufliessen, dass dasselbe bis an die Marke des Rohransatzes reicht. Man schliesst die Quetschhähne *e* und *c* und dreht das Gefäss *a* mehrere Male. Die

Luft hat sich nun mit Feuchtigkeit gesättigt. Nachdem man das Gefäss wieder vertikal gestellt hat, öffnet man momentan den Hahn *c*, um einen Ueberdruck zu beseitigen, und man hat nun ein genau abgemessenes, mit Feuchtigkeit gesättigtes Luftvolumen im Apparat. Durch Absaugen entfernt man die geringe, unter Marke *m* befindliche Wassermenge, und führt durch Trichter *b* und Oeffnen des Quetschhahns *c* etwas concentrirte Kalilauge in den Apparat. Man wäscht mehrmals mit Wasser nach. Dann dreht man den Apparat. Nach rasch erfolgter Absorption der Kohlensäure stellt man den Apparat vertikal, füllt den Trichter *b* mit Wasser, öffnet den unteren Quetschhahn *e* und lässt die Kalilauge abfliessen. Durch Oeffnen von *c* lässt man etwas Wasser eintreten und durch Oeffnen von *e* wieder ausfliessen. Nach wenigen Wiederholungen ist die Kalilauge völlig ausgewaschen.



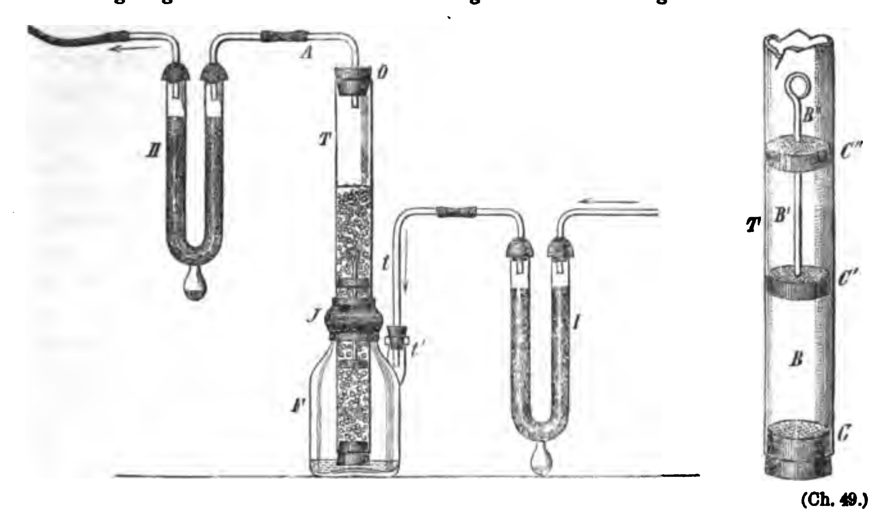
(Ch. 48.)

Durch die Absorption der Kohlensäure hat das Luftvolumen in *a* eine Verminderung erfahren, welche folgendermaassen bestimmt wird. Man bringt das Wasserniveau wieder bis auf die Marke *m*. Dann setzt man in den Hals des Trichters *b* mittelst eines Gummistopfens ein mit gefärbtem Wasser gefülltes U-förmiges Manometer ein. Hierauf verbindet man den mit Wasser gefüllten Bürettenschlauch *f* mit dem ebenfalls mit Wasser gefüllten Schlauchende *e*, öffnet den Quetschhahn *c* und lässt nun solange Wasser aus der Bürette in das Luftgefäss einfliessen, bis die Flüssigkeit in beiden Manometerschenkeln zeigt, dass der Druck im Innern des Gefässes mit dem äusseren sich ins Gleichgewicht gestellt hat. Das Volumen des eingetretenen Wassers entspricht dem Volumen der in dem verwendeten Luftquantum vorhanden gewesenen Kohlensäure. Das Resultat wird auf Normaldruck und Normaltemperatur reducirt. Wenn bei dem Versuche sorgfältig Temperaturänderungen vermieden werden, so giebt der Apparat in kurzer Zeit zuverlässige Resultate.

Zu sehr genauen Bestimmungen der atmosphärischen Kohlensäure bedient sich J. Reiset (49) des folgenden Apparates, in welchem die Kohlensäure durch Baryt absorbirt wird.

In dem Glascylinder *T* sind drei dünnwandige, leicht konische Platinschalen *C*, *C'*, *C''* durch Reibung festgehalten. Der Boden dieser 40 Millim. im Durchmesser weiten Schalen ist mit 120 Löchern von 0·5 Millim. durchbohrt. Das Rohr *T* von 0·5 Meter Höhe wird mittelst der Kautschukkappe *J* in der doppelt tubulirten Flasche *F* befestigt. In die Flasche kommen 300 Cbcentim. Barytwasser. Das Rohr *A* ist in Verbindung mit dem Aspirator. Die zu analysirende Luft tritt durch Rohr *t*, welches in der Tubulur *t'* steckt. Wenn der Apparat im Gange ist, bleibt das Barytwasser in den drei Abtheilungen *B*, *B'*, *B''* suspendirt, und die durch die Lücken der Platinschalen fein zertheilte Luft kommt in häufige Berührung mit dem Absorptionsmittel. Nach Beendigung des Versuchs enthält die Flüssigkeit in *B* sehr viel Bariumcarbonat, die in *B'* ist milchig, die in *B''* ist klar. In der U-Röhre *I*, welche mit Schwefelsäure ge-

tränkten Bimstein enthält, wird die atmosphärische Feuchtigkeit zurückgehalten. Dieselbe ist vor dem Versuch gewogen. In der kleinen Erweiterung an der Krümmung der U-Röhre kann sich



(Ch. 49.)

die herabfliessende verdünnte Schwefelsäure sammeln. Auf diese Weise kann durch das Ansammeln derselben keine Druckvermehrung sich der durchstreichenden Luft entgegenstellen. Die ebenfalls gewogene Absorptionsröhre *II* giebt die Anzahl Cbcentim. Wasser, welche dem Barytwasser hinzugesetzt werden müssen, um das durch die trockene Luft in diesem zum Verdampfen gebrachte Wasser zu ersetzen. Die Wände des Rohres *T* werden mit 100 Cbcentim. Wasser abgewaschen, welches man durch die Mündung *O* einführt. Mit Hülfe einer kleinen Pumpe, welche entkohlensäuerte Luft liefert, wird die Flüssigkeit in *F* und *T* vollkommen gemischt. Nach der Mischung wird eine Probe des Barytwassers genommen, welche nach Abscheidung des Bariumcarbonats titrirt wird. Dies geschieht, indem der eine Schenkel eines Hebers durch t' bis auf den Boden der Flasche *F* gebracht wird und durch die an *A* angeschlossene Pumpe eine gewisse Menge in ein kleineres Fläschen gedrückt wird. Für jede Bestimmung werden durch den leicht zu handhabenden Apparat 600 Liter Luft gesaugt.

Von A. Müntz und E. Aubin (50) wird die Bestimmung der Luft-Kohlensäure in der Weise ausgeführt, dass diese durch einen absorbirenden Körper fixirt, alsdann in Freiheit gesetzt und dem Volumen nach bestimmt wird.

Eine an beiden Seiten ausgezogene Röhre ist mit Bimsteinstückchen gefüllt, die mit Kalilauge imprägnirt sind. Die Lauge wird vorher mit Barythydrat geschüttelt, um sie von Kohlensäure zu befreien. Für eine Spur Kohlensäure, die dennoch zurückbleibt, muss eine Correction angebracht werden. Die Röhren erhalten eine bestimmte Menge Lauge, werden dann zugeschmolzen und erst unmittelbar vor Beginn des Versuchs wieder geöffnet. Nach dem Versuch werden sie wieder zugeschmolzen und können dann zu späterer Zeit im Laboratorium untersucht werden. Für jede Bestimmung werden 200 Liter Luft mittelst eines Aspirators durch eine Kaliröhre gesaugt. Soll die in dieser fixirte Kohlensäure bestimmt werden, so wird ein Ende geöffnet und die Röhre mittelst der Quecksilberluftpumpe evacuirt. Dann lässt man vom anderen Ende her verdünnte Schwefelsäure zufliessen, und führt die entwickelte Kohlensäure in eine graduirte Röhre über, wo sie durch Absorption mittelst Kalihydrat bestimmt wird.

Die Schwankungen im Kohlensäuregehalt der Luft erfolgen innerhalb enger Grenzen und sind von localen Ursachen abhängig.

Th. v. Saussure (51) hat zuerst, 1827, genaue Bestimmungen der Kohlensäure (durch Absorption in Barytwasser, Umwandlung des Carbonats in Sulfat und Wägung des letzteren) ausgeführt. Er fand als höchste Zahl 5·74 Vol., als niedrigste 3·15, im Mittel 4·1 Kohlensäure in 10000 Vol. Luft. Verver (52) hat

im Mittel von 90 Versuchen 4·18 Vol. gefunden, LEWY (53) im J. 1847 und 1848 in Neu-Granada im Mittel 4·01 Vol., GILM in Innsbruck von 3·8 bis 4·6 Vol.

Nach diesen ziemlich übereinstimmenden Versuchen enthalten 10000 Vol. Luft im Mittel 4·1 Vol. und dem Gewichte nach 6·2 Thle. Kohlensäure.

Neuere Untersuchungen zeigen indess, dass diese Zahlen zu hoch sind. Seit einigen Jahren führt J. REISET (54) auf einer frei liegenden Feldstation, 8 Kilometer von Dieppe entfernt, Kohlensäurebestimmungen mittelst des oben beschriebenen Apparates aus. Als Mittel aus einer Reihe von 91 Versuchen von Juni 1879 bis zum ersten Frost ergaben sich 2·978 Vol. Kohlensäure auf 10000 Vol. Luft. Eine frühere Versuchsreihe vom 9. Sept. 1872 bis zum 20. Aug. 1873 hatte 2·842 Vol. ergeben. Die Uebereinstimmung ist also nahezu vollkommen.

Zu derselben Zeit hat MARIÉ-DAVY (55), im Observatorium vom Montsouris Bestimmungen vorgenommen, welche Schwankungen des Kohlensäuregehalts der Luft von 2·2 bis 3·6 Vol. pro 10000 aufweisen.

Aehnliche Zahlen wie REISET, hat G. F. ARMSTRONG (56) in Grasmere, Westmoreland, gefunden, nämlich als Mittel zur Tageszeit 2·9603 Vol., zur Nachtzeit 3·2999 Vol. pro 10000.

MÜNTZ und AUBIN haben mit Hülfe ihres beschriebenen Apparates Bestimmungen der Kohlensäure von Luft aus der Ebene (Stadt Paris und Ebene von Gravelle) und auf hohen Bergen (Pic du Midi in den Pyrenäen, 2877 Meter) ausgeführt und im Mittel für erstere 2·85, für letztere 2·86 Vol. auf 10000 gefunden (57). Auch diese Zahlen bestätigen die von REISET erlangten Resultate.

Früher schon haben BOUSSINGAULT und LEWY bei ihren gleichzeitigen Versuchen in Paris 3·19, auf dem Lande zu Andilly 2·99 Vol. Kohlensäure gefunden (58).

Nach den Beobachtungen von SAUSSURE zeigt sich ein gewisser Wechsel in dem Gehalt an Kohlensäure nach Tages- und Jahreszeiten. Nachts ist danach die Luft in der Nähe der Erdoberfläche kohlensäurereicher, als am Ende des Tages, zu welcher Zeit ein Minimum vorhanden ist. REISET giebt für die Nachtzeit den Kohlensäuregehalt zu 3·084 Vol. an, während derselbe am Tage 2·891 beträgt. Am kohlensäurereichsten ist die Luft bei nebligem Wetter, im Mittel von 12 Beobachtungen 3·166 Vol.

Die Abweichungen, welche MARIÉ-DAVY erhalten hat (s. oben) und welche er für eine Folge der grossen Windströmungen und deren Verschiedenheit von REISET's Zahlen als bedingt durch die Lage der Versuchsorte erklärt, sind nach REISET die Folge mangelhafter Versuchsanordnung. Letzterer betont die Constanz im Kohlensäuregehalte der Atmosphäre und erklärt dieselbe durch die Beweglichkeit und Diffundirbarkeit der Luft.

TH. SCHLOESING (59) schreibt nicht allein diesen Ursachen den Ausgleich im Kohlensäuregehalt zu, sondern nennt das Meer den wichtigsten Regulator. Nach seinen Versuchen sind im Wasser des Canals im Liter 98·3 Milligrm. Kohlensäure und eine Menge von Carbonaten enthalten, welche 99·3 Milligrm. Schwefelsäure aequivalent ist. Das Aequivalentverhältniss der Kohlensäure zu den Basen ist demnach 4·47 : 2·48, woraus folgt, dass die Kohlensäure zum grössten Theil in Form von Bicarbonaten vorhanden ist. Wasser, welches gleichzeitig mit einem Erdcarbonat und einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre in Berührung ist, nimmt eine geringe Menge Bicarbonat auf, welche mit der Spannung der Kohlensäure in dieser Atmosphäre zunimmt.

Dieser Vorgang findet beim Meer seit undenklichen Zeiten statt. In Folge der Bewegungen des Meeres und der Luft findet ein beständiger Wechsel statt; einmal giebt das Meer Kohlensäure ab unter Bildung von neutralem Carbonat; dann wieder nimmt es Kohlensäure auf unter Bildung von Bicarbonat. Man nimmt an, dass das Meer, über die ganze Erdoberfläche ausge-

breitet, eine Tiefe von 1000 Metern haben würde. In einem Wasserprisma von dieser Höhe und 1 □ Meter Bodenfläche sind 98·3 Kilogrm. Kohlensäure enthalten. Die Hälfte dieser als Bicarbonate vorhandenen Menge, 49 Kilogrm., ist disponibel, um die regulirende Wirkung auszuüben. Wenn man für die Atmosphäre eine gleichmässige Zusammensetzung und $\frac{3}{10000}$ Vol. Kohlensäure annimmt, so würde ein Luftprisma von 1 □ Meter Basis nur 4·7 Kgrm. Kohlensäure enthalten, also 10 mal weniger als das im Meer vorhandene Quantum disponibler Kohlensäure, welches in Bezug auf die Schwankungen des Kohlensäuregehalts der Luft natürlich noch weit grösser ist.

Auch J. B. LAWES kommt durch einen anderen Gedankengange zu dem Schluss, dass das Meer das Gleichgewicht der Kohlensäure in der Atmosphäre herstellt. Nach genauer Kritik der einschlagenden Verhältnisse giebt LAWES (60) an, dass der Boden Grossbritanniens mehr Kohlenstoff ausgiebt, als von der lebenden Vegetation gebunden wird, so dass man dort bald zu Grunde gehen würde, wenn man nur von der über Grossbritannien lagernden Atmosphäre abhängig wäre. Das Gleichgewicht wird aber durch den Ocean hergestellt. Nach den Analysen FRANKLAND's ist das Meer, selbst in grossen Tiefen, reich an organischem Kohlenstoff und Stickstoff. Die Menge Kohlenstoff bis zu einer Tiefe von 700 bis 800 Faden im Meer ist 3 mal so gross als die Menge Kohlenstoff, welche in Form von Kohlensäure in der Atmosphäre über einer gleichen Oberfläche ruht. Die Prozesse des thierischen und pflanzlichen Lebens im Ocean müssen daher auf unsere Atmosphäre einen grossen Einfluss ausüben.

Vorübergehend kann der Kohlensäuregehalt durch besondere Ursachen, wie z. B. vulkanische Thätigkeit, eine örtliche Zunahme erfahren.

e) Wasser. Das Wasser kommt in der Atmosphäre in dampfförmigem, in flüssigem als Dunstbläschen und Regen, und in festem Zustande als Schnee und Hagel vor.

Die Mengen des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes sind sehr wechselnd. Der Grad der Verdunstung des Wassers ist proportional der Temperatur, infolge dessen auch der Druck (die Spannung, Tension) des Wasserdampfes. Ein bestimmter Raum kann für eine gewisse Temperatur nur eine bestimmte Menge Wasserdampf aufnehmen.

1 Cbmeter mit Wasserdampf gesättigter Luft enthält:

bei — 10°	2·284 Grm.	bei + 25°	22·843 Grm.
0°	4·871 „	30°	30·095 „
+ 5°	6·795 „	35°	39·252 „
10°	9·362 „	40°	50·700 „
15°	12·746 „	100°	588·730 „
20°	17·157		

Diesen Mengen entspricht eine bestimmte Druckgrösse; über dies Spannungsmaximum hinaus kann sich kein Dampf mehr bilden. Für die obigen Temperaturgrade ist die Tension *t* in Millim. Quecksilber ausgedrückt:

	t		*t*
— 10°	2·093	+ 25°	23·550
0°	4·600	30°	31·548
+ 5°	6·534	35°	41·827
10°	9·165	40°	54·906
15°	12·699	100°	760
20°	17·391		

Die Tension des Wasserdampfs lässt sich bestimmen, indem man einen Tropfen Wasser in die Barometerleere bringt und dann das Instrument der gewünschten Temperatur aussetzt und die Höhe der Quecksilbersäule bestimmt, welche der Spannkraft das Gleichgewicht hält (statische Methode); oder indem man die Temperatur ermittelt, bei welcher die Spannkraft den Atmosphärendruck eben überwindet, d. h. Sieden eintritt (dynamische Methode). Aus den Angaben des Drucks

kann man, wenn die Temperatur bekannt ist, Gewicht und Volumen des Wasserdampfs berechnen. Man braucht nur das Luftgewicht festzustellen, welches einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur entspricht, und dasselbe mit der Volumgewichtszahl des Wasserdampfs (auf Luft bezogen) zu multipliciren, um die Gewichtsmenge des Wasserdampfs zu erhalten, welche jenem Druck entspricht. Das Gewicht der Luft findet man nach der Formel:

$$s = 1293 \cdot \frac{1}{1 + 0{\cdot}00367 \cdot t} \cdot \frac{p}{760},$$

worin 1293 das Gewicht von 1 Liter Luft bei 0^0 und 760 Millimeter Barometerstand in Milligrm. bezeichnet, 0·00367 den Ausdehnungscoefficienten der Luft für 1^0, t die Temperatur, p den Barometerstand bedeutet. Diese Zahl ist mit 0·623, dem Volumgewicht des Wasserdampfs, zu multipliciren.

Als Mittel kann man annehmen, dass für 1 Millim. Zunahme der Spannung das Gewicht von 1 Cbmeter Wasserdampf um 1 Grm. (von 1 Liter um 1 Milligrm.) steigt, wie das auch aus obigen Tabellen ersichtlich ist.

Aus dem Gewicht kann man das Volumen des in einem bestimmten Raume enthaltenen Wasserdampfs berechnen, indem man das gefundene Gewicht des Wasserdampfs in 1 Cbmeter Raum durch das Gewicht dividirt, welches 1 Cbmeter Wasserdampf bei dem Druck der Atmosphäre hat. Dieses findet man, indem man das Gewicht der unter gleichen Verhältnissen befindlichen Luft mit der Volumgewichtszahl des Wasserdampfs 0·623 multiplicirt.

Hygrometer. Gewöhnlich ermittelt man den Feuchtigkeitsgehalt der Luft vermittelst des Hygrometer's. Man bezeichnet als »absolute Feuchtigkeit« das Gewicht des Wasserdampfes, welches in 1 Cbmeter Luft enthalten ist. Das Verhältniss zwischen dem Gewichte der in einem Luftquantum wirklich vorhandenen Dampfmenge nnd der bei derselben Temperatur in gesättigtem Zustande möglichen Dampfmenge ist die »relative Feuchtigkeit.« Die letztere Zahl ist daher stets ein echter Bruch. Man pflegt sie gewöhnlich in Procenten der Maximalfeuchtigkeit anzugeben und nennt diese Procentzahl den »Feuchtigkeitsgrad.«

Man kann die relative Feuchtigkeit dadurch bestimmen, dass man die Luft soweit abkühlt, bis die vorhandene Feuchtigkeit für diese Temperatur (Thaupunkt) das Sättigungsmaximum darstellt und sich zu condensiren beginnt. Auf diesem Princip beruht das DANIELL'sche Hygrometer.

Es besteht aus zwei durch eine Röhre mit einander verbundenen Glaskugeln, deren eine geschwärzt oder vergoldet ist und ein Thermometer enthält; die andere ist mit Musselin umhüllt. Vor dem Zuschmelzen ist etwas Aether in das Instrument gebracht worden. Man führt die Beobachtung nun so aus, dass man etwas Aether auf den Musselin träufelt. Durch die Verdampfung desselben wird die Kugel abgekühlt, und der im Innern des Instruments befindliche Aether verdichtet sich in derselben. Diese Verdampfung veranlasst eine Temperaturerniedrigung in der geschwärzten Kugel, und man beobachtet nun den Augenblick, in dem sich aus der äussern Luft Thau darauf niederschlägt, und liest an dem eingeschlossenen Thermometer die entsprechende Temperatur ab.

Das REGNAULT'sche Hygrometer ist zweckmässiger. Hier ist das Thermometer in eine Glasröhre eingeschlossen, an welche sich unten ein kleines Gefäss aus polirtem Silber schliesst. Dieses ist mit Aether gefüllt. In dem Stopfen, welcher das Glasrohr verschliesst, stecken ein Thermometer, eine Glasröhre, welche bis in den Aether taucht, und eine zweite unter dem Stopfen endigende, welche mit einem Aspirator oder einer Luftpumpe in Verbindung gebracht werden kann. Beim Durchströmen der Luft durch den Aether verdunstet dieser, und man beobachtet nun aus der Ferne mittelst eines Teleskopes den Eintritt des Thaus auf dem Silber und den entsprechenden Temperaturgrad. Lässt man den Aether weniger stark verdunsten, so erhöht sich die Temperatur wieder und man kann in gleicher Weise das Verschwinden des Thaupunkts beobachten. Gewöhnlich ist an demselben Stativ noch ein zweites dem ersten ganz ähnliches Gefäss angebracht, welches aber keinen Aether und nur ein Thermometer enthält. Die Unterschiede an den Silberspiegeln lassen sich dann scharf wahrnehmen.

Auf einem andern Princip beruht das sehr verbreitete AUGUST'sche Psychrometer. Es besteht aus zwei genau übereinstimmenden in Zehntel-Grade getheilten Thermometern, welche an einem Stativ befestigt sind. Das Gefäss des einen ist mit einem Leinwandläppchen umgeben, welches durch einen in Wasser tauchenden Docht feucht gehalten wird. Das hier verdunstende Wasser bewirkt Temperaturerniedrigung, die um so grösser sein muss, je trockner die Luft ist, je mehr Wasser also verdunsten kann. Aus der Differenz der Angaben beider Thermometer kann der Feuchtigkeitsgehalt der Luft abgeleitet werden. Da die Luftfeuchtigkeit nicht einfach dieser Differenz proportional ist, so hat man zur Berechnung derselben eine complicirte Formel nöthig, oder man bedient sich empirisch, z. B. mit Hülfe des REGNAULT'schen Hygrometers, hergestellter Tabellen.

Eine andere Klasse von Hygrometern misst die Feuchtigkeit durch die Längenveränderung hygroskopischer Fäden, namentlich von Haaren. Das SAUSSURE'sche Haarhygrometer ist so construirt, dass ein entfettetes Frauenhaar oben an einem Stativ befestigt, unten mehrere Male um eine kleine Rolle geschlungen und am unteren Ende durch ein kleines Gewicht beschwert ist. Die Achse der Rolle trägt einen Zeiger, der über einem Gradbogen hin und her geht, wenn die Rolle durch Verlängerung oder Verkürzung des Haares gedreht wird. Durch Absorption von Wasserdampf wird das Haar verlängert. Der Nullpunkt der Scala wird dadurch bestimmt, dass man das Instrument in völlig trockne Luft bringt. Der Punkt, auf welchen der Zeiger in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft zeigt, wird mit 100 bezeichnet. Zwischen diesen beiden Endpunkten ist aber die Längenveränderung des Haares infolge der Wasseraufnahme nicht proportional dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft; man muss möglichst viele Hygrometergrade empirisch ermitteln und kann dann erst interpoliren.

Ein sehr genaues und empfindliches Instrument ist das von KLINKERFUES angegebene Haarhygrometer mit bifilarer Aufhängung. Ein Stäbchen ist an zwei Haaren bifilar aufgehängt, gleichzeitig aber durch zwei andere hygroskopische Fäden verhindert, ganz der Torsion der ersten Fäden nachzugeben. Die Ruhelagen, nach welchen die sich entgegenwirkenden Torsionen streben, sind senkrecht zu einander. Der Zeiger giebt die relative Feuchtigkeit auf einer Scala, die von 0 bis 100° lautet, direkt in Procenten an. Dem Instrument ist noch ein Thermometer und eine Reductionsscheibe beigegeben, durch welch letztere der Thaupunkt gefunden wird. Dieser kleine Apparat, dessen Theorie nur mit Hülfe höherer Rechnungen verständlich zu machen ist, hat für die Meteorologie und die zahlreichen Gewerbe, bei denen die grössere oder geringere Trockenheit der Luft von Wichtigkeit ist, eine grosse Bedeutung erlangt.

Auf der meteorologischen Station zu Montsouris bei Paris wird ein Haarhygrometer gebraucht, bei dem die Verlängerung des Haares nicht auf einen Zeiger übertragen, sondern direkt durch ein Mikroskop und Mikrometer beobachtet und gemessen wird.

Aehnlich wie Haar kann man auch Pflanzenfasern verwenden, die aus einer hygroskopischen und einer nicht hygroskopischen Schicht bestehen und sich daher je nach der Feuchtigkeit der Luft mehr oder weniger krümmen; so hat WOLPERT (61) ein Hygrometer mit Hülfe von Fäden aus zartem Stroh construirt.

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit besteht in der Messung der Wassermenge, welche in einer bestimmten Zeit von einer bekannten Fläche verdunstet wird.

Das Atmometer von PICHE (62) besteht in einer an einem Ende geschlossenen graduirten Glasröhre, welche mit Wasser gefüllt wird. Das offene Ende wird durch ein Stück Kupferstecherpapier von bestimmter Grösse bedeckt, welches durch eine Klammer festgehalten wird. Die Röhre kann dann umgekehrt werden. Das Sinken des Niveaus in der Röhre hängt von der Schnelligkeit der Verdunstung an den Papierflächen ab.

Das Atmometer von MORGENSTERN (63) gründet sich auf das Princip der MARIOTTE'schen Flasche und der Capillarität. Das Verdunstungsgefäss von 1 □Decimeter Oberfläche ist mit Sand gefüllt. Das hier verdunstende Wasser wird aus einer Bürette, welche eine MARIOTTE'sche Flasche bildet, ersetzt. Ein Quecksilberverschluss sperrt dieselbe oben gegen die äussere Luft ab. Die Luft tritt unten in dem Maasse ein, als Wasser durch Verdunstung verloren geht.

Es sind noch manche andere mehr oder weniger zuverlässige Constructionen von Atmometern und Evaporimetern vorhanden, welche die Verdunstungsgrösse des Wassers erkennen lassen.

Man kann die Luftfeuchtigkeit durch hygroskopische Substanzen absorbiren lassen und diese

beobachten. Eine ungefähre Schätzung erreicht man mittelst der sogen. Wetterblumen. Dies sind Gegenstände aus Papier oder Zeug, die mit einer Lösung von Kobaltchlorür oder einem andern löslichen Kobaltsalze getränkt und getrocknet sind. Die wasserfreie Verbindung $CoCl_2$ ist blau, die wasserhaltige $CoCl_2 + 6H_2O$ rosa. Die erstere nimmt an der Luft Feuchtigkeit auf, und dadurch entstehen Farbentöne zwischen Blau und Rosa.

Genau wird der Wassergehalt der Luft durch Wägung bestimmt, indem man ein gemessenes Luftvolumen über eine hygroskopische Substanz streichen lässt (vergl. oben pag. 78). Als absorbirende Mittel benutzt man Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure oder am sichersten Phosphorsäureanhydrid.

Man saugt mittelst eines Aspirators Luft durch zwei bis drei U-Röhren, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimstein enthalten. Dieselben werden vor und nach dem Versuch genau gewogen. Ausser der Ermittelung des Volumens des aus dem Aspirator geflossenen Wassers durch Messung oder Wägung muss man auch die Temperatur im Aspirator bestimmen, da ja das Volumen der Luft hier bei einer andern Temperatur ein anderes sein wird als ausserhalb des Aspirators und diese Grösse wegen des hohen Ausdehnungscoefficienten der Luft ($\frac{1}{273}$ des Volumens für 1°) eine nicht unbeträchtliche ist. Gewöhnlich combinirt man die Wasserbestimmung nach diesem Verfahren mit der Ermittelung des Kohlensäuregehalts der Luft.

Da diese Methode der Wägung des Wasserdampfes ziemlich umständlich ist, so zieht man derselben trotz ihrer Genauigkeit meistens die Beobachtung an einem Hygrometer vor.

Die Wichtigkeit, den Gehalt der Luft an Wasserdampf zu kennen oder zu schätzen, wurde schon seit mehr als 300 Jahren erkannt. LIBRI sagt in seiner Histoire des mathématiques en Italie, t. III., dass LEONARDO DA VINCI das Hygrometer erfunden habe. Gewiss ist, dass CARDAN (gest. 1576) aus der Contraction dünner Membrane auf die Feuchtigkeit oder Trockenheit der Luft schloss. Der Pater MERSENNE (gest. 1648) construirte ein »Notiometer« (νότιος, feucht) aus einer Violinsaite, die, mit dem Bogen angestrichen, einen mehr oder minder hohen Ton gab, je nachdem sie durch die Feuchtigkeit oder Trockenheit der Luft verlängert oder verkürzt wurde (64).

In Florenz sind jetzt noch zwei Hygrometer zu sehen, von denen eines, die *Mostra umidaria*, von FOLLI DA POPPI im Jahre 1664, das andere wenig später vom Grossherzog FERDINAND II. MEDICI erfunden worden ist. Jenes besteht aus einem Streifen Papier, das an den Enden befestigt und in der Mitte durch ein Gewicht beschwert ist. Durch Verlängerung oder Verkürzung des Papiers in Folge der Feuchtigkeit senkt oder hebt sich das Gewicht und überträgt mittelst einer Schnur und Rolle seine Bewegung auf einen Zeiger, der über einem Quadranten spielt. Die Mitglieder der Accademia del Cemento ersetzten das Papier durch Pergament, TORRICELLI wandte (wie neuerdings WOLPERT) Haferstroh als hygrometrischen Körper an.

Das Instrument des Grossherzogs ist ein Condensationshygrometer. Unter einem Bleitrichter ist ein Glaskegel angebracht. Jener wird mit Eis gefüllt. Das Eiswasser tropft in den Glaskegel und kann aus einer seitlichen Abflussröhre ausfliessen. An dem auf 0° abgekühlten Glaskegel schlägt sich Thau nieder, der an der nach unten gerichteten Spitze in ein graduirtes Gefäss tropft. Unter Berücksichtigung der Zeit setzte man die gesammelte Wassermenge der Feuchtigkeit der Luft proportional (65).

Die Atmosphäre enthält neben den eigentlichen Luftbestandtheilen immer noch fremde Gase, deren Menge unter Umständen von Bedeutung sein kann, besonders da sie hauptsächlich infolge von gewerblicher Thätigkeit an von Menschen bewohnten Orten auftreten Der Nachweis und die Bestimmung derselben ist desshalb von Wichtigkeit. Sehr selten nur sind die fremden Gase in solcher Menge in der Luft enthalten, dass man zu ihrer Bestimmung die gewöhnlichen eudiometrischen Verfahren anwenden könnte.

f) Kohlenoxyd. Kohlenoxyd dringt häufig aus Heizungsanlagen in Folge unvollkommener Verbrennung in die Luft; es kann in geschlossenen Räumen sehr gefährlich wirken.

Man kann das in einem gemessenen grösseren Luftvolumen enthaltene Kohlenoxyd durch

Verbrennen in einer mit Kupferoxyd gefüllten Röhre und Auffangen der entstandenen Kohlensäure im LIEBIG'schen Kaliapparat bestimmen. Die Luft muss, bevor sie in die Verbrennungsröhre tritt, ein Kalirohr passiren, um entkohlensäuert zu werden; auch darf sie keine anderen Kohlenstoffverbindungen (Kohlenwasserstoffe) enthalten.

Das Kohlenoxyd in einem abgeschlossenen Luftvolumen kann auch durch Chromsäure in Kohlensäure übergeführt werden, welche man dann durch Kalilauge absorbirt werden lässt. Man benützt dazu Gypskugeln, die mit einer concentrirten wässrigen Chromsäurelösung getränkt sind und die man längere Zeit in dem Luftvolumen verweilen lässt. Kohlenwasserstoffe werden dadurch nicht oxydirt (66).

Kohlenoxyd reducirt aus Palladiumchlorürlösungen metallisches Palladium. Man leitet die zu untersuchende Luft durch einen die Lösung enthaltenden LIEBIG'schen Kugelapparat. Ammoniak und Schwefelwasserstoff müssen vorher entfernt werden. Zu berücksichtigen ist auch, dass Acetylen ebenso wirkt wie Kohlenoxyd.

Ferner wird Kohlenoxyd von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure absorbirt. Acetylen wird nur von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbirt. Dagegen vermag die saure Lösung Kohlensäure und Sauerstoff aufzunehmen; es empfiehlt sich desshalb, diese Stoffe vorher durch alkalische Pyrogallussäure zu beseitigen. Die geringste Menge Kohlenoxyd in der Kupferchlorürlösung lässt sich auf Zusatz einiger Tropfen Natrium-Palladiumchlorür durch Bildung von schwarzem fein vertheiltem Palladium entdecken.

Ein empfindliches Reagens auf Kohlenoxyd ist das Blut. Wenn dieses mit CO-haltiger Luft in innige Berührung gebracht wird, so färbt es sich hellroth; im Spectralapparat bemerkt man zwei Absorptionsstreifen im Gelbgrün, die denen des Sauerstoff-Hämoglobins zwar sehr ähnlich sind, aber im Gegensatz zu diesen auf Zusatz von Reductionsmitteln (Schwefelammonium Zinnchlorür etc.) bleiben und sich nicht, wie bei letzteren der Fall ist, zu einem einzigen Streifen vereinigen. Auf diese Weise lassen sich 2·5 bis 4 pro Mille Kohlenoxyd in einer Luft noch nachweisen, wenn 100 Cbcentim. derselben mit 3 Cbcentim. einer sehr verdünnten Blutlösung geschüttelt werden (67).

g) Kohlenwasserstoffe. Wenn Kohlenwasserstoffe in der Luft vorkommen, so kann man dieselben durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmen. In geringster Menge lassen dieselben sich spectroskopisch nachweisen, wenn man das von Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd befreite Gas in leeren GEISSLER'schen Röhren sammelt und den elektrischen Funken durchschlagen lässt. Durch die Spectralanalyse des entstehenden bläulichen Lichtes kann man die Linien des Kohlenstoffs erkennen (68).

Aethylengas wird im Eudiometer durch eine mit Schwefelsäure getränkte Cokskugel vollständig absorbirt. Acetylen wird von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbirt, mit welcher dasselbe einen rothen Niederschlag von Acetylenkupfer bildet. Methan bestimmt man, nach Absorption der übrigen Kohlenstoffverbindungen, am besten durch Verbrennung mittelst Sauerstoffs im Eudiometer oder mittelst Kupferoxyds.

h) Schwefelwasserstoff. Durch Fäulnissprocesse, aus gewissen Quellen und infolge vulcanischer Thätigkeit kann Schwefelwasserstoff in die Atmosphäre gelangen. Der Nachweiss desselben gelingt leicht durch Reagenspapiere, welche mit Bleilösung getränkt sind, oder durch Nitroprussidnatrium.

Im Eudiometer kann man den Schwefelwasserstoff durch eine mit Phosphorsäure getränkte Braunsteinkugel oder eine Gypskugel, welcher Bleiphosphat beigemengt ist, absorbiren. Auch indem man die Luft durch gewogene Röhren streichen lässt, welche mit Kupfervitriollösung getränkten und dann getrockneten Bimstein enthalten, kann man den Schwefelwasserstoff in derselben bestimmen. Am besten geschieht dies wohl in der Weise, dass man ein bestimmtes Luftvolumen durch ein PETTENKOFER'sches (Kohlensäure-) Absorptionsrohr saugt, welches mit einer titrirten Lösung von Jod in Jodkalium gefüllt ist, und nachher die Menge Jod, welche nach Entstehung von Jodwasserstoff infolge der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf jenes noch geblieben ist, durch Titriren mit einer Lösung von Natriumthiosulfat bestimmt.

i) Schweflige Säure. Eine andere schädliche Schwefelverbindung, welche in industriereichen Gegenden durch Verbrennung schwefelhaltiger Steinkohlen und in Röstgasen, sowie aus Vulcanen in die Atmosphäre kommt, ist die schweflige Säure. Dies Gas lässt sich, ausser durch den Geruch, dadurch nachweisen, dass man die Luft durch eine Flüssigkeit streichen lässt, in welcher sich Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) entwickelt. Die schweflige Säure wird dann in Schwefelwasserstoff umgewandelt, welcher durch Bleipapier etc. nachgewiesen werden kann. Ein mit salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier färbt sich in schweflige Säure enthaltender Luft grau, indem durch Reduction metallisches Quecksilber gebildet wird.

Im Eudiometer kann man die schweflige Säure durch Gypskugeln, die mit Bleiphosphat und Braunstein gemischt sind, absorbiren. Oder man leitet ein gemessenes Luftvolumen durch eine titrirte Jodlösung, wobei Jodwasserstoff und Schwefelsäure entstehen. Indem man die Luft durch Chlorwasser oder Bromwasser leitet, kann man die in jener enthaltene schweflige Säure in Schwefelsäure umwandeln und darauf diese nach Austreiben des Chlors aus der Flüssigkeit durch Zusatz eines löslichen Bariumsalzes als Bariumsulfat bestimmen.

k) Ammoniak. Stets, wenn auch nur in geringen Spuren, sind in der Luft Ammoniak und salpetrige Säure enthalten.

Qualitativ lässt sich das Ammoniak durch empfindliches Lakmus- oder Curcumapapier nachweisen, von dem man einen Theil der Vergleichung halber durch Einklemmen zwischen Glasplatten vor Berührung mit der Luft schützt. Papier, welches mit salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkt ist, wird durch Berührung mit Ammoniak schwarzbraun, indem sich eine Verbindung von metallischem Quecksilber und Quecksilberoxydul bildet. Beim Betupfen mit Salzsäure verschwindet der Fleck. Papier, welches mit einem alkoholischen Blauholzextract (Hämatoxylin) getränkt ist, verändert durch Einwirkung von Ammoniak, selbst wenn dies nur in Spuren vorhanden ist, seine gelbe Farbe in violett.

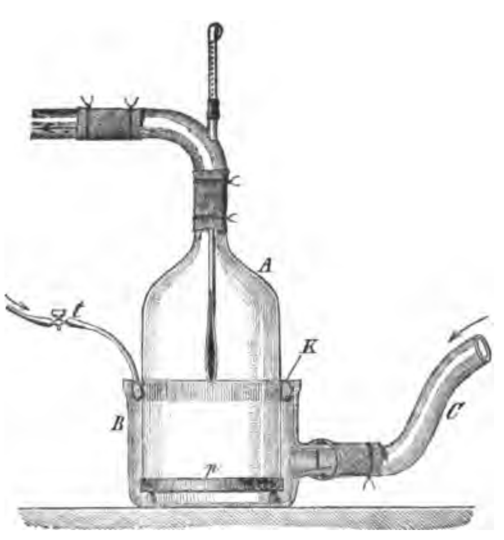
Um das Ammoniak der Menge nach zu bestimmen, lässt man Luft durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser streichen. Man fügt NESSLER'sches Reagens (alkalische Lösung von Jodkalium-Quecksilberjodid) hinzu. Es entsteht die rothe Verbindung $NHg_2J + H_2O$. Die dadurch hervorgebrachte Färbung kann man zur Bestimmung des Ammoniaks benutzen, indem man eine colorimetrische Vergleichung mit Lösungen anstellt, welche eine bekannte Menge Ammoniak enthalten (FRANKLAND und ARMSTRONG) (69). —

FLECK hat ein titrimetrisches Verfahren angegeben, nach welchem die Verbindung NHg_2J zunächst filtrirt wird. Damit das Quecksilberammoniumjodid völlig ausgefällt wird, setzt man der Ammoniaklösung vorher etwas Magnesiumsulfat zu, die entstehende Fällung reisst die rothe Verbindung völlig mit nieder. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit Natriumthiosulfatlösung übergossen, welche die Quecksilberverbindung löst. In der Lösung wird das Quecksilber durch eine Schwefelnatriumlösung von bekanntem Gehalt als Schwefelquecksilber ausgefällt; ein überschüssig zugesetzter Tropfen bringt auf Bleipapier eine dunkle Färbung hervor. Diese Methode verlangt die Behandlung beträchtlicher Mengen von Luft.

Auf dem Observatorium in Montsouris verfährt man so, dass man 100 Cbmeter Luft durch angesäuertes Wasser streichen lässt. Nach dem Eindampfen macht man die Lösung schwach alkalisch, destillirt und fängt das Destillat in titrirter Schwefelsäure auf (70).

TH. SCHLOESING (71) hat zur Bestimmung des atmosphärischen Ammoniaks einen Apparat construirt, welcher in wenig Stunden 30,000 Liter Luft zu untersuchen gestattet.

Eine Glasglocke *A* mit Hals von 3 Liter Rauminhalt ist durch eine Platinscheibe *p*



(Ch. 50.)

geschlossen, welche mit 300 Oeffnungen [illegible] $\frac{1}{4}$ Millim. durchbohrt ist. Diese Glocke ruht auf drei Glasstücken in einem etwas weiteren Gefässe *B*. Dieses ist durch einen Tubulus mit der Röhre *C* verbunden, durch welche die Luft von aussen eingeführt wird. Der Raum zwischen Glocke und Gefäss ist oberhalb des Tubulus durch ein ringförmiges Kautschukrohr *k* geschlossen. Letzteres steht durch ein mit Hahn versehenes kleines Zweigrohr *t* mit einem Wasserreservoir in Verbindung. Durch Füllung des Kautschukrohrs mit Wasser wird ein vollkommen luftdichter Verschluss hergestellt. Die Glocke wird mit 300 Cbcentim. angesäuertem Wasser beschickt, und der Hals wird mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt. Die durch *C* eintretende Luft treibt das Wasser in die Glocke und dringt durch die Löcher der Platinscheibe fein vertheilt in dasselbe, einen Schaum damit bildend. Nach Beendigung des Versuchs wird die Flüssigkeit über Magnesia destillirt und das Ammoniak bestimmt. Nach den Versuchen SCHLOESING's werden, wenn die Grenzen des Ammoniakgehalts der Luft zwischen 0·03 und 1 Milligrm. pro 1 Cbcentim. liegen, durch diesen Apparat $\frac{4}{5}$ bis $\frac{9}{10}$ der Gesammtmenge Ammoniak zurückgehalten.

Die in der Luft enthaltene Menge Ammoniak wurde von BINEAU in der Weise abgeschätzt, dass er zwei Schalen an die freie Luft setzte, von welchen die eine verdünnte Schwefelsäure, die andere verdünnte Natronlauge enthielt. Nach Ablauf eines Monats wurde untersucht, wie viel Ammoniak die Säure, und wie viel Kohlensäure das Alkali absorbirt hatte. Unter der Annahme, dass die Luft 0·0006 ihres Gewichtes an Kohlensäure enthalte, wurde das der gefundenen Ammoniakmenge entsprechende Gewicht Luft berechnet.

VILLE hat, mit 20 bis 50 Cbm. Luft operirend, sehr wechselnde Mengen Ammoniak (Ammoniumcarbonat) gefunden. BINEAU fand die Luft in Lyon an Ammoniak reicher, als in der Umgebung der Stadt; HORSFORD dagegen fand denselben Ammoniakgehalt an der Seeküste und in Boston an einem dicht bevölkerten Platze, beobachtete aber grosse Unterschiede zwischen Sommer und Winter, indem die Atmosphäre im December nur $\frac{1}{40}$ so viel Ammoniak zeigte wie im Juli. Nach Regenwetter ist die Luft wegen der grossen Löslichkeit des Ammoniaks und der Ammoniaksalze arm an Ammoniak; die atmosphärischen Niederschläge enthalten immer Ammoniak. BARRAL fand im Sommer 1852 in 1 Million Gewichtstheilen Regenwasser 1 bis 9 Gewth. Ammoniak; BINEAU im Februar 18 bis 30 Gewth., als Mittel für das ganze Jahr 6·8 Gewth.; BOUSSINGAULT (72) in 1 Liter Thau (August bis September 1853) auf dem Lande 3 bis 6 Milligrm. Ammoniak, in 1 Liter Wasser, welches in Paris durch Abkühlung der Luft an einem mit Eis gefüllten Gefässe condensirt war, 10 Milligrm., in 1 Liter Schneewasser 1·78 Milligrm.; HORSFORD (73) im Gletschereis $\frac{1}{9000000}$ Ammoniak.

A. LÉVY (74) hat kürzlich über den Ammoniakgehalt der Luft und der atmosphärischen Niederschläge Mittheilungen gemacht, nach welchen in den Niederschlägen in Paris das jährliche Mittel an ammoniakalischem Stickstoff pro Liter Wasser 1·17 Milligrm. beträgt. Die Ammoniakmenge in den Meteorwässern nimmt nach der kälteren Jahreszeit hin zu, nach der wärmeren ab; umgekehrt

verhält sich der Ammoniakgehalt der Atmosphäre, wie folgende Zahlen zeigen, welche den in 100 Cbm. Luft gefundenen Ammoniakstickstoff in Milligrm. für die Monate des Jahres 1879 angeben.

Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni
1·9	2·0	1·9	2·2	2·1	2·1
Juli	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.
2·1	2·3	2·4	2·2	1·9	1·7

l) Salpetrige Säure und Salpetersäure. Die Menge der salpetrigen Säure in der Atmosphäre ist so gering, dass sie sich der Bestimmung in der Regel entzieht. Man weist sie am besten in den atmosphärischen Niederschlägen nach, indem man die in der Wasseranalyse gebräuchlichen Methoden anwendet.

Da die salpetrige Säure innerhalb der Atmosphäre sich leicht zu Salpetersäure oxydirt, so findet man diese in grösserer Menge, wenn man Luft durch alkalisch gemachtes Wasser streichen lässt; nach Beobachtungen in Montsouris 2 bis 6 Milligr. Salpetersäure in 100 Cbm. Luft.

m) Kochsalz. Ausser diesen Gasen findet man noch Kochsalz und überhaupt die im Meerwasser gelösten Salze in der Luft; der feine Wasserstaub, welcher durch die Bewegung der sich überstürzenden Meereswogen in die Atmosphäre gelangt, hinterlässt beim Verdunsten salzhaltige Sonnenstäubchen. Deshalb ist im Spectrum einer BUNSEN-Flamme, in welcher Staub irgend welcher Natur zum Glühen kommt, stets die Natriumlinie sichtbar.

n) Borsäure und Salmiak steigen aus der Umgebung mancher Vulcane in die Atmosphäre. Zeitweilig gelangen grosse Mengen vulkanischer Asche in dieselbe.

o) Jod. Das Vorkommen des Jods in der Atmosphäre ist nicht zweifellos festgestellt. Jedenfalls ist seine Menge nur äusserst gering. CHATIN (75) giebt für eine Million Gewthl. Luft 0·4 Gewthle. Jod an. Zu einer ähnlichen Zahl kommt ANKUM (76). Andere konnten kein Jod nachweisen.

p) Organische Stoffe finden sich besonders in der Luft bewohnter Räume. Dieselben sind theils flüchtig, theils als Staub vorhanden. Meistens enthalten sie Stickstoff nnd gehören wohl allerlei Uebergangsstufen vom Eiweiss bis zum Ammoniak und zur salpetrigen Säure an. Sie wirken reducirend auf Silbernitrat oder Kaliumpermanganat und entwickeln beim Erhitzen Ammoniak. Man kann das Reductionsvermögen bestimmen, indem man eine bestimmte Luftmenge durch eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat streichen lässt. Leichter ist der Nachweis und die Bestimmung dieser Stoffe im Regenwasser, welches mit Chamäleonlösung titrirt wird, oder aus welchem durch Kochen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt wird, welches, aus den Eiweissstoffen stammend, von dem in der Luft enthaltenen Ammoniak natürlich unterschieden werden muss.

A. MÜNTZ hat Alkohol in der Atmosphäre und im Erdboden nachgewiesen. Alkohol, als eines der Zersetzungsprodukte der organischen Substanzen, bilde sich sowohl auf der Erdoberfläche als auch im Boden und in der Meerestiefe und verbreite sich von da in die Atmosphäre (77).

q) Atmosphärischer Staub. Die von der Erdoberfläche und den darauf befindlichen Wesen abgetrennten Partikelchen sind theils unorganischer, theils organischer Natur. Unter letzteren sind Keime und Sporen der niederen Pflanzen und Thiere enthalten, welche die Vorgänge der Gährung, Fäulniss, Verwesung erregen können. Sobald man diese Theilchen entfernt, treten diese Processe in leicht zersetzlichen Substanzen wie Urin, Milch, Fleischbrühe nicht mehr ein.

Zur Untersuchung auf diese suspendirten Theilchen sind mehrere Methoden in Anwendung gekommen.

PASTEUR (78) lässt eine grössere Luftmenge durch ein Glasrohr streichen, welches an einem Ende mit einem Stopfen von Collodiumwolle verschlossen ist. Bei der Auflösung derselben in Aether-Alkohol bleiben die von ihr zurückgehaltenen Theilchen, für die mikroskopische Analyse geeignet, zurück.

TYNDALL lässt einen concentrirten Lichtstrahl durch die Luft gehen, deren Staubtheilchen dann erleuchtet werden. Wird die zu prüfende Luft durch Baumwolle filtrirt oder werden die organischen Stäubchen durch Verbrennen zerstört, so ist in dieser Luft der Lichtstrahl nicht wahrzunehmen. TYNDALL (79) nennt dieselbe dann optisch leer.

Der atmosphärische Staub wird durch den Regen herabgeführt und kann in demselben durch das Mikroskop geprüft werden. LEMAIRE hat vorgeschlagen, den Wasserdampf der Luft als Thau an den Wänden von durch Eis gekühlten Gefässen niederzuschlagen und dadurch auch das Material zur Prüfung auf Staub zu gewinnen. Auch grosse überrieselte Leinwanddächer hat man zur Absorption benutzt.

Auf Glasplättchen, die mit Glycerin oder Chlorcalciumlösung überzogen sind, klebt der Staub an. Durch Combination solcher Plättchen mit einer Glasröhre, die mit einem Aspirator in Verbindung steht, kann man bestimmte Luftmengen mit denselben in Berührung bringen. Solche Aëroskope werden im Observatorium zu Montsouris benutzt und sind von MIQUEL (80) näher beschrieben worden.

PASTEUR hat, um gewisse organisirte Wesen, Spaltpilze u. dergl., aus dem Luftstaub zu sammeln, grössere Mengen Luft mit den für diese Pilze geeigneten Nährlösungen zusammengebracht. Dies Verfahren ist von FERD. COHN (81) weiter ausgebildet worden. Auch die auf Glycerinplatten fixirten Organismen lassen sich zur Cultur in Nährlösungen weiter verwenden.

Bei den systematischen Beobachtungen zu Montsouris hat man im Winter weit weniger Sporen als im Frühling und Sommer gefunden, ferner hat man dort constatirt, dass jeder Regen von längerer Dauer ein starkes Anwachsen der Sporenmenge hervorruft. Im Durchschnitt der warmen Monate fanden sich 28 Sporen in 1 Liter Luft, nach stärkerem Regenfall 95 bis 120.

ANGUS SMITH hat den organischen, in der Luft enthaltenen Stickstoff, der wohl zum grössten Theil ein Bestandtheil dieser Keimsporen ist, als Ammoniak bestimmt und u. a. gefunden, dass 1 Kilogrm. Luft enthält an organischem Stickstoff, als Ammoniak gerechnet, in London 0·62 Grm., in Glasgow 0·24 Grm.; in der Nähe eines Misthaufens 0·30 Grm. (82).

Zur Bestimmung der Staubmenge der Luft liess G. TISSANDIER (83) ein bestimmtes Volumen Luft durch destillirtes Wasser streichen, dampfte das Wasser ab und wog den Rückstand. 1 Cbmeter Luft gab in Paris im Mittel 0·0075 Grm., nach achttägiger Trockenheit 0·0230, nach starkem Regen 0·0060 Grm. Der Staub enthielt 27—34$\%$ verbrennliche und 75—66$\%$ mineralische Substanzen, unter diesen Chloride und Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden, Eisenoxyd, Erdcarbonate, Spuren von Phosphaten etc.

Der atmosphärische unorganische Staub ist nach A. v. LASAULX (84) nicht meteorischen, wie bisher allgemein angenommen wurde, sondern irdischen Ursprungs. Staub von den Schneefeldern des skandinavischen Nordens, von Grönland, von Catania, von Kiel etc. erwies sich immer als terrestrischer Detritus. Der vorherrschende Bestandtheil war Quarz, vereinzelt kamen Feldspath, Hornblende, Glimmer vor; metallisches Eisen nur in verschwindenden Spuren.

Kuglige mikroskopische Kieselkörner im atmosphärischen Staube erklärt T. L. PHIPSON (85) für fossile Diatomeen und ähnliche Gebilde.

9. In Wasser gelöste Luft. Die Bestandtheile der Atmosphäre lösen sich in Wasser. Alles Wasser, das mit der Luft in Berührung kommt, das des Meeres,

der Flüsse, Seen, das Regenwasser, enthält die Gase derselben in einem der Löslichkeit dieser Gase und ihren relativen Mengen entsprechenden Verhältniss aufgelöst.

Durch Kochen wird die in Wasser gelöste Luft vollständig ausgetrieben. Diese Luft enthält in Folge der grösseren Löslichkeit des Sauerstoffs von diesem Gase mehr als vom Stickstoff. HUMBOLDT und GAY-LUSSAC haben in der von destillirtem Wasser absorbirten Luft 32·8 Vol.$\frac{0}{0}$ Sauerstoff gefunden. Noch verhältnissmässig stärker wird die Kohlensäure absorbirt. Der Gehalt von in Wasser gelöst gewesener Luft an derselben beträgt 2 bis 4 Vol.$\frac{0}{0}$. MORREN fand in der von süssem Wasser absorbirten Luft 32 Vol.$\frac{0}{0}$ Sauerstoff auf 2 bis 4 Vol.$\frac{0}{0}$ Kohlensäure; im Meerwasser 33 Vol. Sauerstoff auf 9 bis 10 Vol. Kohlensäure. LAMPADIUS fand in der Luft des Schneewassers 30 Vol. Sauerstoff, 1 Vol. Kohlensäure und 69 Vol. Stickstoff; SAUSSURE und BOUSSINGAULT 32 Vol.$\frac{0}{0}$ Sauerstoff. BISCHOF hat gefunden, dass die aus den Eislöchern der Gletscher sich entwickelnde Luft nur 10·2 Vol. Sauerstoff enthält; H. v. SCHLAGINTWEIT hat aus der Luft, welche sich beim Abfliessen des Wassers aus den Gletschern sogleich entwickelt, 16·4 Sauerstoff auf 83·6 Stickstoff gefunden; die durch Kochen aus Gletscherwasser ausgetriebene Luft enthielt aber 29 Vol. Sauerstoff und 71 Stickstoff (86).

10. Vom Erdboden absorbirte Luft. Die Menge der von einem porösen Körper absorbirten Luft ändert sich nach der Beschaffenheit des absorbirenden Körpers; unter Umständen findet hierbei auch eine chemische Einwirkung statt. Letzteres ist im Erdboden der Fall. Nach den Untersuchungen von BOUSSINGAULT und LEWY (87) ändert sich die Zusammensetzung der Luft in Ackerboden, der reich an organischen Bestandtheilen ist, sehr rasch und damit auch die Menge der absorbirten Luft. Der Sauerstoffgehalt nimmt ab, die Menge der Kohlensäure nimmt zu. Letztere hat sich durch Verbrennung und Verwesung der Humus-Bestandtheile des Bodens auf Kosten des Sauerstoffs der absorbirten Luft gebildet.

11. Einfluss der Atmosphäre auf die anorganische Natur. Die ganze Entwicklungsgeschichte der Erde wird und ist aufs höchste von der Atmosphäre beeinflusst worden. Die Einwirkungen derselben sind mechanischer, physikalischer und chemischer Natur.

In Folge ihres Druckes auf die Wasserhülle des Erdkörpers wird die Verdunstung derselben und damit die Wolkenbildung regulirt. Der Druck auf die Erdoberfläche wirkt in demselben Sinne wie die Erdanziehung und hält die Theile des Erdkörpers zusammen.

Durch die Luftströmungen wird der Ocean in beständiger Bewegung erhalten, und diese Bewegung der Meere wirkt geologisch verändernd, durch Zerstören und Absetzen, auf das Festland. Auch die festen Theile des Erdkörpers werden durch die Luftströme in Bewegung gesetzt und veranlassen die Bildung von Dünen, Sandbänken, Sandwüsten u. s. w.; die Asche der Vulkane wird Hunderte von Meilen über Land und Meer getrieben.

Die Löslichkeit der Bestandtheile der Atmosphäre in Wasser ist die Bedingung für eine gewaltige Meeresfauna und -flora.

Die chemischen Wirkungen auf die Masse des Erdkörpers sind noch mannigfaltiger und grösser. Vor Allem ist es der Sauerstoff (Ozon), welcher durch oxydirende Thätigkeit Mineralien zerstört und neue Bildungen hervorbringt. Eisen- und Manganoxydul z. B. werden in Oxyde verwandelt; damit verbunden gewesene Kohlensäure und Kieselsäure können neue Mineralien bilden. Die zahlreich verbreiteten Schwefelmetalle werden in Sulfate umgewandelt, und da-

durch werden neue Umwandlungen hervorgerufen. Die Umwandlungen von kohlensaurem Kalk in Gyps, von Feldspath in Alaun etc. beruhen auf der Oxydation von Schwefelkiesen. Auch die sauren Humuskörper, welche durch die Oxydation absterbender Organismen sich bilden, bringen mineralogische Umwandlungen hervor.

Der Stickstoff wird als Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure dem Boden zugeführt. Unter dem Einfluss verwesender Organismen bei Gegenwart von Alkalien und Erdalkalien werden salpetersaure Salze erzeugt.

Die Kohlensäure im Verein mit Wasser bildet Carbonate, zersetzt Silicate, besonders kalkhaltige; weniger energisch alkalireiche, noch weniger Magnesia und Eisenoxydul-haltige Silicate.

Von grösster Wichtigkeit ist es, dass mit Kohlensäure beladenes Wasser Mineralien aufzulösen vermag, welche in reinem Wasser unlöslich sind, ohne dass deren chemische Zusammensetzung geändert wird. Dies ist z. B. der Fall mit den Carbonaten und Phosphaten der alkalischen Erden, dem Fluorcalcium und der aus Silicaten frei werdenden Kieselsäure. Bei Verdunstung des Lösungsmittels setzen diese Mineralstoffe sich dann wieder ab. Der Kaolin und die zahlreichen verschiedenen Thonarten verdanken ihre Bildung dieser auf Feldspathgesteine ausgeübten lösenden Wirkung.

Alle die mechanischen und chemischen Zersetzungen der Gesteinsmassen, die man als Verwitterung bezeichnet, sind die Resultate der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, der Kohlensäure und des Wassers. Die Verwitterungsprodukte aber, die erdigen Massen, bilden die wesentliche Bedingung alles organischen Lebens. Nur in ihnen kann das Pflanzenleben und also auch nur durch sie das Thierleben bestehen. Ferner geben sie das Material zur Bildung neuer geologischer Massen, der Sandsteine, Conglomerate, Schieferthone u. s. w.

Das atmosphärische Wasser ist das Vehikel für den Sauerstoff und die Kohlensäure, ohne welches diese Agentien nicht die gewaltigen Wirkungen auf die feste Erdrinde ausüben könnten. Das Wasser lockert ferner die Gesteinsmassen auf, besonders in Folge seiner Ausdehnung beim Gefrieren, es wirkt als Lösungsmittel und als Transportmittel, indem es die mineralischen Zersetzungsprodukte von ihrem Entstehungsorte wegführt und an anderen Stellen absetzt. Als Regen wirkt das Wasser mechanisch verändernd auf die Erdoberfläche ein und veranlasst die Entstehung von Quellen und Flüssen. Der Aufenthalt des Wassers in der Atmosphäre ist ein Glied in dem das Leben bedingenden Kreislauf desselben (88).

12. Einfluss der Luft auf die organische Natur. Wie die Beschaffenheit der unorganischen Natur von der Atmosphäre beeinflusst wird, so ist diese auch für die lebenden Organismen von fundamentaler Wichtigkeit. Ohne die beständige chemische Wechselwirkung zwischen der Atmosphäre einerseits und dem Pflanzen- und Thierreich andererseits würde kein Leben auf der Erde vorhanden sein.

Der Sauerstoff der Luft verursacht alle lebhaften und langsamen Verbrennungen. Letzterer Klasse von Erscheinungen gehört auch der Respirationsprozess der Thiere an. Ein Vergleich der atmosphärischen Luft mit der Zusammensetzung der vom Menschen ausgeathmeten Luft und der Blutgase zeigt die Wirkung der Athmung. In der nachstehenden Tabelle ist von dem veränderlichen Wassergehalt abgesehen.

In 100 Volumtheilen.	Atmosphärische Luft.	Ausathmungs-Luft.	Blutgase.
Sauerstoff	20·81	16·003	38·08
Stickstoff	79·15	79·557	3·09
Kohlensäure . . .	0·04	4·380	58·83

Die ausgeathmete Luft enthält demnach um ⅕ weniger Sauerstoff als die eingeathmete Luft; der Kohlensäuregehalt ist aber um 100mal grösser. In den Blutgasen ist das Verhältniss des Sauerstoffs zur Kohlensäure ein ziemlich veränderliches. Der Wassergehalt der ausgeathmeten Luft ist bedeutender als jener der eingeathmeten, wohl eine Folge der Temperaturerhöhung, die sie in den Lungen erfährt. Deshalb erscheint auch das Volumen der Expirationsluft vermehrt. Der Sauerstoff wird von dem Blute nicht allein einfach absorbirt, sondern zum grössten Theil chemisch gebunden (89). Schon BERZELIUS beobachtete, dass Blutserum sehr wenig Sauerstoff absorbirt, während bei Gegenwart von Blutkörperchen eine beträchtliche Absorption stattfindet. Es ist das Hämoglobin, der färbende Bestandtheil der rothen Blutkörperchen, welches mit dem Sauerstoff eine lockere chemische Verbindung eingeht (Oxyhämoglobin), die denselben wahrscheinlich in ozonisirtem Zustande für die Oxydationsprozesse wieder abgiebt.

Im Wesentlichen gelangt der Sauerstoff durch die Lungen in den Organismus; aber auch von der Haut werden geringe Mengen aufgenommen (Hautrespiration).

Ein grosser Theil des Sauerstoffs wird zur Bildung zahlreicher chemischer Verbindungen verbraucht, deren sauerstoffreichste Glieder der regressiven Stoffmetamorphose angehören und deren Endprodukte als Kohlensäure und Wasser den Körper verlassen. Durch diese langsamen Verbrennungen wird auch die thierische Wärme, die von der Aussenwelt unabhängige Körpertemperatur, hervorgebracht. Die Oxydationsprodukte entstehen im Thierkörper bei einer Temperatur, welche ausserhalb des Organismus ihre Bildung nicht einzuleiten vermag. Wohl kann dies aber durch Ozon geschehen, und daher ist es wahrscheinlich, dass der Sauerstoff auch im Organismus ozonisirt ist (90).

Die Sauerstoffaufnahme, ein wesentlich chemischer Vorgang, ist unabhängig vom Drucke. Deshalb wird der Respirationsprozess nicht beeinträchtigt, wenn der Sauerstoff der eingeathmeten Luft um das zwei- bis dreifache vermehrt wird (REGNAULT und REISET) (91). Auch eine Verminderung des Sauerstoffgehalts der Luft bis zu einer gewissen Grenze ist ohne Einfluss, vorausgesetzt, dass der Kohlensäuregehalt der Luft nicht zu bedeutend ist. Die Thatsache, dass der Sauerstoff nicht durch einfache Absorption in das Blut aufgenommen wird, sondern als chemische Verbindung darin enthalten ist, ist von grosser physiologischer Bedeutung. Sie erklärt, dass der Respirationsprozess in grossen Höhen so gut wie an der Meeresfläche vor sich geht, dass der amerikanische Condor seinen Aufenthalt im Hochgebirge der Anden fast plötzlich mit dem an der Meeresfläche, einen Druck von einer halben mit dem von einer ganzen Atmosphäre zu vertauschen vermag (GORUP-BESANEZ).

Ein erwachsener Mensch verbraucht zum Athmen in 24 Stunden in der Ruhe 708·9 Grm. Sauerstoff und producirt 911·5 Grm. Kohlensäure oder 500 Liter Sauerstoff auf 465 Liter Kohlensäure; beim Arbeiten verbraucht er 954·5 Grm. Sauerstoff und producirt 1284·2 Grm. Kohlensäure, also nahezu 670 Liter Sauerstoff auf 652 Liter Kohlensäure (PETTENKOFER u. VOIT) (92). Bei Nacht ist die Sauerstoffaufnahme grösser als bei Tage, und tagsüber die Kohlensäureausscheidung stärker als Nachts. Verhältnissmässige Mengen Sauerstoff werden durch die Respiration der Thiere verbraucht, wiederum enorme Mengen dienen zur Verwesung und lebhaften Verbrennung organischer Substanzen. So verzehrt 1 Kgrm.

Holz bei der Verbrennung ungefähr 1 Kgrm. oder 700 Liter Sauerstoff und liefert dafür 700 Liter Kohlensäure; 1 Kgrm. Steinkohle verbraucht etwa 2·4 Kgrm. Sauerstoff (1650 Liter) und liefert 1400 Liter Kohlensäure; 1 Kgrm. Oel, Talg u. s. w. 3 Kgrm. Sauerstoff (2100 Liter) unter Erzeugung von 1500 Liter Kohlensäure. Wenn wir dazu noch den Verbrauch an Sauerstoff in der unorganischen Natur rechnen, so wird die Frage angeregt, ob bei diesem enormen Verbrauch an Sauerstoff die Atmosphäre an dieser Lebensluft im Laufe der Zeit so arm werden kann, dass Menschen und Thiere nicht mehr zu existiren vermögen.

Nun ist freilich die Menge Sauerstoff in der Atmosphäre ungeheuer gross (vergl. pag. 65). Wenn ein erwachsener Mensch täglich 580 Liter Sauerstoff verbraucht, so macht dies im Jahre 212 Cbmeter; die gesammte Menschheit, zu 1000 Millionen veranschlagt, verbraucht also 212000000000 Cbmeter. Es ist dies $\frac{1}{3800000}$ des Sauerstoffgehalts der Atmosphäre. Rechnen wir für den übrigen Verbrauch an Sauerstoff das Neunfache von dem, was die Menschen verzehren, so vermindert sich der Sauerstoffgehalt der Luft jährlich um $\frac{1}{380000}$, in 1000 Jahren um $\frac{1}{380}$. Nun ist $\frac{1}{210}$ des Sauerstoffvolumens der Luft gleichbedeutend mit $\frac{1}{10}$ des Volumens der Luft. Erst in 1800 Jahren würde sich also eine Verminderung des Sauerstoffgehalts der Luft um 0·1 Vol.% zeigen. Diese Differenz würde aber durchaus keinen Einfluss auf das Leben der Organismen haben.

DUMAS macht diese Verhältnisse sehr anschaulich (93), wenn er sagt, das Gewicht der Atmosphäre ist gleich dem Gewicht von 581000 Würfeln aus Kupfer, deren Seiten 1 Kilometer lang sind. Der Sauerstoff darin wiegt so viel wie 134000 solcher Würfel. Von dieser Zahl wird nach seinen Berechnungen im Laufe von 100 Jahren durch Thiere und Verbrennungen eine Menge Sauerstoff consumirt, welche 15—16 solcher Kupferwürfel von 1 Kilometer Seitenlänge entspricht. Erst nach 10000 Jahren würde die chemische Analyse eine Verminderung des atmosphärischen Sauerstoffs entdecken können.

Eine Abnahme des Sauerstoffgehalts der Atmosphäre durch Oxydation der organischen Körper bedingt eine Zunahme des Kohlensäuregehalts. Für jedes Volumen Sauerstoff, welches zur Oxydation von Kohlenstoff verwendet wird, gelangt ein gleiches Volumen Kohlensäure in die Atmosphäre. Ferner dringt eine gewaltige Menge Kohlensäure in vulkanischen Emanationen in die Luft. Da eine Luft mit hohem Kohlensäuregehalt tödtlich ist, könnte man sich vorstellen, dass eine Zeit kommen müsste, in welcher das thierische Leben zu Grunde ginge, nicht sowohl aus Mangel an Sauerstoff, als wegen der Zunahme der Kohlensäure in der Atmosphäre.

Die Besorgniss, dass ein solcher Zustand, wenn auch in fernen Zeiten, einmal eintreten könne, wird beseitigt durch das grosse Naturgesetz der Wechselwirkung zwischen Pflanzen und Thierwelt. Wie die letztere des Sauerstoffs bedarf, um die Oxydationsvorgänge des Lebens auszuführen, so hat die vegetabilische Natur Kohlensäure nöthig, um die Reductionsprozesse auszuführen, welche zum Aufbau des Pflanzenleibes nöthig sind und das pflanzliche Leben bedingen.

Diese desoxydirende Kraft, welche die starke Verwandtschaft zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff bricht, wird von der grünen Pflanzenzelle ausgeübt und kommt nur unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zur Wirkung. Die atmosphärische Kohlensäure wird im Organismus der Pflanze in sauerstoffärmere Kohlenstoffverbindungen verwandelt, in Cellulose, Stärkemehl, Zucker, Fett, Oel, Kleber, Albumin, und der abgeschiedene Sauerstoff wird ausgeathmet. Die Bestandtheile der Pflanze werden zu Bestandtheilen des Thieres, der Kohlenstoff

jener geht in das Fleisch und Blut dieser über und wird hier durch den eingeathmeten Sauerstoff wieder verbrannt zu Kohlensäure. Während in der Pflanze ein Aufbau von complicirten aus einfachen Stoffen stattfindet, werden diese compicirten Verbindungen im Thierkörper wieder in jene einfacheren zurückverwandelt. Die Mineralstoffe, welche die Pflanze aus dem Boden aufgenommen hat, werden nach ihrem Uebergang in den Thierleib von diesem dem Boden wiedergegeben. So bewirkt dieser Zusammenhang des Thier- und Pflanzenreiches, dass das organische Leben einen in sich geschlossenen Kreislauf des Stoffes bildet.

Die chlorophyllhaltige Pflanzenzelle gebraucht zu ihren chemischen Synthesen Kräfte, die sie als Licht und Wärme von der Sonne bezieht, der Thierzelle wird von aussen durch Vermittelung des Hämoglobins Sauerstoff geliefert, und durch die Oxydationen werden die von der Pflanze in der organischen Substanz aufgespeicherten Kräfte wieder frei, die sich vor allem als mechanische Bewegung und thierische Wärme äussern.

Die Reductionsprodukte der Kohlensäure finden im Leben der Pflanze mannigfache Verwendung; sie dienen zum Aufbau des Leibes und zur Reproduction der Art. Dabei findet nicht nur eine Bildung höherer organischer Verbindungen statt, sondern auch die Rückverwandlung eines Theiles der organischen Substanz zu Kohlensäure. Man unterscheidet deshalb nach SACHS die Assimilation von dem Stoffwechsel (s. Art. Assimilation).

Die Assimilationsprodukte nun erfahren im pflanzlichen Organismus noch mannigfache chemische Umwandlungen, die nicht mit einer Abscheidung von Sauerstoff, sondern mit einer Aufnahme desselben und Abscheidung von Kohlensäure verbunden sind. Diese Vorgänge des Stoffwechsels sind unabhängig von der Einwirkung des Lichts und dem Vorhandensein des Chlorophylls. Sie werden durch einen Athmungsprocess bedingt, der wie bei den Thieren in Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe besteht. Doch ist diese Art Athmung eine nur geringe und wird von der die Assimilation bedingenden vegetativen Athmung der grünen Pflanzenorgane im Licht weit übertroffen. Die ausgeathmete Kohlensäure ist nicht, wie beim Thier, nutzlos, sondern dient sofort der Pflanze als Nahrungsmittel, sobald sie vom Licht getroffen wird. Bei Mangel an Licht, zur Nachtzeit, ist aber die Stoffwechsel-Athmung überwiegend, Kohlensäure wird ausgeschieden. Dasselbe findet statt bei den chlorophyllfreien Kryptogamen, die wie die thierischen Organismen nicht assimiliren, sondern bereits organisirte Stoffe in sich aufnehmen und durch deren Zersetzung Kohlensäure produciren.

Die Hauptlebenserscheinung der chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle, die Assimilation, ist an eine Einnahme von Kohlensäure und Ausgabe von Sauerstoff geknüpft, die Hauptlebenserscheinung der Thierzelle an eine Einnahme von Sauerstoff und Ausgabe von Kohlensäure. Um die 700—1000 Grm. Sauerstoff der Luft zurückzugeben, welche ein Mensch täglich zur Athmung verbraucht, muss durch die Pflanzenvegetation 16—20 Kgrm. Cellulose aus Kohlensäure und Wasser gebildet werden (95). In diesen Kreislauf der Kohlensäure werden auch die verkohlten Organismen längst vergangener Schöpfungsperioden hineingezogen. Aus den Verbrennungsprodukten der Steinkohle erzeugen die Pflanzen wiederum neue organische Materie.

Bei diesem Kreislauf des Kohlenstoffs durch Pflanzen- und Thierreich könnte man annehmen, dass eine gegebene Menge Kohlensäure für unendliche Zeit dem Bedürfniss der organischen Welt genüge, besonders, wenn man die auf pag. 84 erwähnten regulirenden Wirkungen der Luftströmungen und vor allem des Meeres in Betracht zieht. Es werden aber factisch grosse Mengen von Kohlensäure dem Kreislauf entzogen, namentlich durch zwei Vorgänge. Beim Verwittern der Gesteine entstehen kohlensaure Salze, deren Säure der Atmosphäre entstammt und nicht dahin zurückgelangt; ferner erleiden grosse Mengen organischer Stoffe eine Mineralisirung in den Torf-, Braunkohlen-, Steinkohlen- und Anthracitlagern. Dazu kommt drittens, dass besonders seitdem der intelligente Mensch die Naturkräfte sich dienstbar gemacht hat, eine fortwährende Zunahme der Organismen auf der Erde stattfindet. Der das Dasein der Pflanzen, Thiere und Menschen bedingende Kohlenstoff entstammt der Kohlensäure der Atmosphäre. Es

muss also mit der Vermehrung der Organismen und aus den obigen Gründen die Menge derselben allmählich so verringert werden, dass sie zur ferneren Entwickelung der Pflanzenwelt nicht mehr ausreicht. Nun wird zwar der Atmosphäre ein Ersatz gegeben durch Verbrennung der Stein- und Braunkohlen, deren Kohlenstoff in früheren geologischen Epochen als Kohlensäure einen Bestandtheil der Atmosphäre ausmachte, und somit werden diese längst begrabenen Vegetationen eine Quelle neuen Lebens für Pflanzen, Thiere und Menschen. Die auf diese Weise durch menschliches Thun in die Atmosphäre gelangten Kohlensäuremengen genügen aber nicht, die durch die genannten Ursachen bewirkten Verluste zu decken. Welche Kohlensäurequelle fliesst noch für die Atmosphäre?

Die von STERRY HUNT (96) geäusserte Ansicht, dass unsere Atmosphäre den ganzen Weltraum erfülle und sich um die Anziehungscentren verdichte, und dass durch Diffusion die auf der Erdoberfläche verbrauchte Kohlensäure wieder ersetzt werde, ist aus mehreren Gründen haltlos. STANISLAS MEUNIER (97) schreibt den Ersatz der aus obigen Ursachen der Atmosphäre entnommenen Kohlensäure der vulkanischen Thätigkeit des Planeten zu, insofern als aus Erdspalten Kohlensäure gasförmig und in Wasser gelöst (in Säuerlingen) fortwährend in die Atmosphäre entweicht. Diese Kohlensäure wird nach MEUNIER aus dem im Erdinnern in grossen Mengen enthaltenen kohlereichen Roheisen durch Wasser entwickelt. Wie an dem Meteoritenfund von Ovyfak gezeigt worden ist, entwickelt solches Eisen bei Behandlung mit Säuren, ja mit heissem Wasser (CLOËZ), Kohlenwasserstoffe, welche nach ihrer Verbrennung die dem Erdinnern entquillende Kohlensäure liefern.

Nachdem wir gesehen haben, dass die Constanz in den Mengenverhältnissen des Sauerstoffs und der Kohlensäure in der Atmosphäre, hauptsächlich dank der sich ergänzenden Thätigkeit des Pflanzen- und Thierreiches gesichert ist, bleibt noch zu untersuchen, wie sich in dieser Beziehung Stickstoff und Ammoniak verhalten. Die Bildungen von Ammoniak und Salpetersäure auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffs kommen neben der ungeheuren Menge dieses Gases gar nicht in Betracht. Der Stickstoff im Pflanzen- und Thierreich ist nun nicht dem atmosphärischen Stickstoff entnommen, sondern entstammt dem Ammoniak und der Salpetersäure. Dieser Satz ist zuerst von LIEBIG (98) aufgestellt und durch BOUSSINGAULT, LAWES und GILBERT u. A. bestätigt worden. Das Ammoniak und die Salpetersäure werden dem Erdboden und damit der Vegetation durch die atmosphärischen Niederschläge zugeführt. Nach Bestimmungen von LAWES und GILBERT in Rothamsted empfängt 1 Hektar Land im Mittel jährlich 8·06 Kgrm. Stickstoff und zwar 7·23 Kgrm. als Ammoniak, 0·83 Kgrm. als Salpetersäure (99). Hiermit stimmen BOUSSINGAULT's Angaben und die in Dahme, Regenwalde und andern deutschen Versuchsstationen gemachten Bestimmungen ziemlich überein. Wie viel von diesem Stickstoff der Vegetation nutzbar gemacht wird, ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Der Hauptmenge nach werden Ammoniak und Salpetersäure der Pflanze durch die Wurzeln in gelöstem Zustande zugeführt und nur in geringem Maasse direkt aus der Luft. Die assimilirende Thätigkeit der Pflanze führt den Stickstoff in complicirte organische Verbindungen, die Eiweisskörper, über. Diese bilden das wichtigste Nahrungsmittel für das Thier, in dessen Körper sie durch die regressive Stoffmetamorphose zu einfachen Stoffen, namentlich Harnstoff, oxydirt werden. Letzterer wird an der Luft zu kohlensaurem Ammoniak; Ammoniak (und dessen Oxydationsprodukt Salpetersäure) ist auch das Endglied, in welches die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Organismen durch den Process der Verwesung übergehen. Wir sehen also, dass der Stickstoff in der Form von Ammoniak einen ähnlichen Kreislauf durch Atmosphäre, Pflanzen- und Thierwelt macht, wie er von dem Sauerstoff und von dem Kohlenstoff der Kohlensäure durchlaufen wird.

13. Zusammensetzung der Atmosphäre in früheren geologischen

Zeiträumen. Wenn nun auch, wie wir gesehen haben, der Kreislauf des Sauerstoffs, Kohlenstoffs und Stickstoffs bedingt, dass die Bestandtheile der Atmosphäre für absehbare Zeiten in ihrem jetzigen Gleichgewicht sich nicht ändern werden, so muss die Zusammensetzung der Atmosphäre in früheren geologischen Epochen doch ein andere gewesen sein wie gegenwärtig.

Da die Menge Stickstoff im Mineralreich und als Bestandtheil der organischen Körper gegenüber der ungeheuren Menge Stickstoff in der Atmosphäre verschwindend klein ist, so muss der absolute Stickstoffgehalt der letzteren im Laufe der Zeiten annähernd derselbe geblieben sein. Anders verhält es sich in Bezug auf Sauerstoff, Wasser und Kohlensäure.

Zu einer Zeit, in der die Erde in gasförmigem und später in feurig flüssigem Zustande war, konnten die Oxyde des Wasserstoffs, Siliciums, Calciums u. s. w. nicht existiren. Erst mit fortschreitender Wärmeaustrahlung konnten dieselben sich bilden und eine feste Erdrinde formen. Die grossen Wasserstoff- und Sauerstoffmengen konnten bei sinkender Temperatur sich zu Wasser vereinigen, und dies musste Erscheinungen hervorrufen, wie wir sie heute als Protuberanzen an der Oberfläche der Sonne beobachten. Denn diese sind wahrscheinlich durch die chemische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in solchen Höhen der Sonnenatmosphäre hervorgerufen, wo niedrigere Hitzegrade herrschen als auf dem glühenden Sonnenkörper selbst.

Die Kohlensäure der Carbonate des Calciums und Magnesiums, welche ganze Gebirgsmassen auf der Erde bilden, wird schon bei schwacher Glühhitze ausgetrieben. Diese Menge, die mindestens das 200fache der jetzt in der Atmosphäre vorhandenen betragen hat, und die gleich unermessliche Menge Kohlensäure, welche den Kohlenstoff für die organische Natur auf der Erde geliefert hat, musste einstmals einen Bestandtheil der Atmosphäre bilden. Die Kohlensäure und zugleich das Wassergas mussten auf den Erdkörper einen ungeheuren Druck ausüben, unter welchem ein Theil der Kohlensäure flüssig ja fest werden musste. Flüssige Kohlensäure findet man in der That als Einschluss in Krystallen. Als die Carbonate sich bilden konnten, nahm der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre mehr und mehr ab; eine üppige Vegetation konnte dann entstehen und die Kohlensäuremenge durch Umwandlung in organische Kohlenstoffverbindungen noch mehr reduciren, zugleich der Atmosphäre einen Theil des ihr durch frühere Oxydationen entzogenen Sauerstoffs wieder zurückgeben, so dass die Atmosphäre zur Respiration der Thierwelt tauglich wurde und der jetzige Zustand des Gleichgewichtes eintreten konnte.

14. Hygienische Bedeutung der Luft. a) Für die Gesundheit des Menschen ist der Wassergehalt der Luft von grosser Bedeutung, insofern als die Wasserdampfausscheidung des Körpers und zum Theil auch die Wärmeabgabe davon abhängen.

Eine mit Feuchtigkeit gesättigte und warme Luft nennen wir »schwül.« Die aus der Haut abgeschiedene Feuchtigkeit kann von solcher Luft nicht mehr dampfförmig aufgenommen werden und scheidet sich flüssig als »Schweiss« ab.

Der Schweiss ist nicht so sehr die Folge der Temperatur, als des Feuchtigkeitszustandes der Luft. Die Abnahme der wässrigen Sekretion der Haut bedingt eine Zunahme der Körpertemperatur. Dieser Zustand kann lethal werden, indem er den Hitzschlag oder Sonnenstich erzeugt. Heisse und feuchte Luft, die bei vielen Gewerben in den Fabriken auftritt, muss durch gute Ventilation beseitigt und durch frische ersetzt werden. Therapeutisch findet heisse und feuchte Luft in den russischen Dampfbädern Anwendung.

Feuchte und kühle Luft findet sich vorzugsweise in Sumpfgegenden.

Trockene und heisse Luft kommt in vielen Industrien vor, in Glashütten, in metallurgischen Prozessen, in Gasfabriken, in Trockenräumen u. s. w. Im Allgemeinen ist dieselbe nicht so gefährlich wie feuchte und heisse Luft, da die vermehrte wässrige Hautausdünstung der zu starken Steigerung der Körpertemperatur entgegenwirkt. Ein längerer Aufenthalt in trockener heisser Luft wirkt aber sehr schädlich auf die menschliche Constitution. Eine trockene warme Luft wird bei der Luftheizung erzeugt. Man sollte zur Schonung der Gesundheit, und auch zur Schonung der Zimmermöbel, die warme Luft stets über eine Wasserfläche streichen lassen, ehe sie ins Zimmer tritt.

Trockene und kalte Luft wird häufig zur Kühlung in Brauereien und Brennereien, zur Eiserzeugung, zur Abkühlung grosser Räume u. dergl. erzeugt. Die WINDHAUSEN'sche Maschine beruht darauf, dass comprimirter Luft die bei der Compression entwickelte Wärme entzogen wird; bei der dann folgenden Expansion wird dann ein niedriger Temperaturgrad hervorgebracht.

Unter Umständen kann die Atmosphäre durch Gase, namentlich durch schweflige Säure, Ammoniak, Salzsäure, sowie durch Staub organischer und mineralischer Natur in gesundheitsschädlicher Weise verunreinigt werden. Regen, besonders Gewitterregen, Schnee und Wind sind die natürlichen Reinigungsmittel der Atmosphäre. Manche Winde allerdings können, abgesehen von den mechanischen Wirkungen, in Folge der rapiden Luftbewegung, durch Trockenheit und Herbeiführung von Miasmen gefährlich werden, wie der Sirocco, Samum, Chamsin, Monsoon u. s. w.

b) Verminderter Luftdruck. Der Gesammtdruck der Luft, welcher von allen Seiten her gleichmässig vertheilt auf den menschlichen Körper wirkt, schwankt zwischen 15000 und 20000 Kilogr. Wird dieser Druck erheblich vermindert, auf Bergeshöhen, so tritt ein eigenthümliches Gefühl des Wohlbehagens ein, welches eine Folge der erleichterten Thätigkeit der Lungen ist. Die Blutcirculation ist beschleunigt, die verbrauchte Muskelsubstanz wird daher rascher wieder ersetzt und Ermüdungserscheinungen verschwinden rascher als in der Ebene. Gegen Alkoholgenuss soll Immunität eintreten, vielleicht in Folge der beschleunigten Abdunstung des Alkohols. In stärker verdünnter Luft treten andere Erscheinungen ein. Während Puls und Respiration beschleunigt werden, ermüden die Muskeln leicht, was in Bezug auf die unteren Gliedmaassen nach E. H. und W. WEBER auch darin seinen Grund hat, dass der Luftdruck weniger als sonst beiträgt, den Schenkelkopf in der Pfanne zu halten und diese Arbeit mehr oder weniger ausschliesslich den Muskeln überlässt. Ferner treten Ohrenschmerzen und Schwerhörigkeit ein, da der äussere Druck auf das Trommelfell nicht so stark ist wie der Luftdruck von der Paukenhöhle aus. In sehr bedeutenden Höhen und bei sehr starker Luftverdünnung treten spontane Blutungen ein und aus dem Blute entwickeln sich Gase. Dies kann dem Luftschiffer ebenso verhängnissvoll werden wie der Mangel an Sauerstoff, wie dies in neuerer Zeit das Schicksal der Luftschiffer CROCÉ-SPINELLI und SIVEL gezeigt hat, welche in einer Höhe von 8600 Metern der verdünnten Luft zum Opfer fielen.

Fortgesetzte starke Arbeit auf hohen Bergen wird nicht gut ertragen. Die Bergleute auf dem 7300 Fuss hohen Goldberg in der Rauris erreichen ein mittleres Lebensalter von nur 40 Jahren. Es wird dies dadurch erklärlich (LIEBIG), dass mit der Abnahme des Luftdrucks zu der täglichen Arbeitsleistung durch die Glieder eine dauernd gesteigerte Arbeit der Athemmuskeln für die Athmung und des Herzens für den Blutkreislauf hinzukommt.

c) Gesteigerter Luftdruck. In Taucherglocken, bei Brückenbauten, in Apparaten zu therapeutischen Zwecken kann der Mensch dem Einfluss ver-

dichteter Luft ausgesetzt sein. Es treten Ohrenschmerzen, dann eine bedeutende Schärfe des Gehörs ein, zuweilen Nasenbluten und Gefühl von Unbehagen; letzteres besonders beim Uebergang von einem Luftdruck in den andern. Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureausgabe sollen gesteigert werden.

d) Luft in geschlossenen Räumen; Ventilation. In geschlossenen Räumen kann die Luft durch Entwicklung von Dämpfen und Gasen, durch Staub, durch die Produkte der Perspiration und Respiration erheblich verunreinigt werden. Die Fürsorge für gute Ventilation in Wohn- und Fabrikräumen ist daher von grösster Bedeutung für das menschliche Wohlbefinden. Man kann die Ventilationseinrichtungen entweder so treffen, dass die schlechte Luft durch Aspiration oder Exhaustion entfernt wird, wobei diese dann von frischer durch Thüren, Fenster und poröse Wände eindringender Luft ersetzt wird (Aspirationsmethode), oder so, dass auf mechanische Weise frische Luft eingetrieben wird (Pulsionssystem).

Die schlechte Luft kann auf mechanische Weise abgesaugt werden oder durch künstlich erzeugte Temperaturdifferenzen. Letzteres geschieht schon durch die gewöhnliche Ofen- und Kaminfeuerung, wobei der Schornstein als Exhaustor wirkt. Meistens werden die Heizungsgase durch eine besondere Röhre im Innern des Schornsteins abgeführt, und der Raum zwischen dieser Röhre und den Schornsteinwänden wird mit dem zu ventilirenden Raum in Verbindung gebracht. Die Temperaturdifferenz zwischen Exhaustor und äusserer Luft soll mindestens 25° betragen. wobei sich eine Luftbewegung von 2 bis 3 Meter in der Sekunde ergiebt. In industriellen Räumen, wo sich viel Wasserdämpfe u. dergl. entwickeln, wird zur Steigerung der Ventilation eine besondere Saugkammer mit eigenem Abzugsrohr angeordnet, in welche die Luft aus den zu ventilirenden Räumen tritt und wo sie auf 120—150° erhitzt werden kann.

Die Exhaustion mittelst mechanischer Saugapparate findet besonders bei staubproducirenden Gewerben statt. Es werden dazu Glockenexhaustoren und Ventilatoren der verschiedenartigsten Construction angewendet.

Die Pulsionsmethode wird häufig bei Bergwerken benutzt und ist bei Arbeiten unter Wasser nicht zu umgehen. Man wendet auch hierzu Ventilatoren an (100).

Die industriellen Abfälle, die Küchen- und Hauswässer, die menschlichen und thierischen Excremente können durch ihre Zersetzungsprodukte die Luft vergiften. Dieselben werden unschädlich gemacht durch Desinfection und Abfuhr an Orte, wo sie in grösseren Mengen angesammelt werden können, ohne schädliche Wirkungen auszuüben, oder indem man die Städte mit einem unterirdischen System von Canälen versieht, in welchen die Dejektionen aus der Nähe von Wohnstätten fortgeschwemmt werden. Diese Massen in die Flüsse zu leiten, ist eine grosse wirthschaftliche Vergeudung; man sucht daher dieselben für die Landwirthschaft nutzbar zu machen, indem man mit den Canalisationswässern direkt Ländereien berieselt oder durch Filtration und Präcipitation mittelst chemischer Mittel Dungstoffe daraus herstellt.

15. Technische Anwendungen. Die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der Luftbestandtheile gestatten die verschiedenartigsten Anwendungen der Luft zu machen. Die Luft in Bewegung bildet ein seit den ältesten Zeiten angewendetes Mittel, um Mechanismen in Bewegung zu setzen und Arbeit zu erzeugen. Die Windmühlen und Windräder dienen zum Mahlen der Getreide- und ölhaltigen Körner, zum Heben von Wasser u. s. w. Die natürliche Luftströmung bewegt Segelschiffe uud giebt den Luftballons ihre Richtung. Die durch Ventilation auf mechanische Weise in bestimmter Richtung hervorgebrachte Bewegung der Luft dient in zahlreichen Gewerben zur Wegschaffung von Staub, von Wasserdampf, zur Trennung von Pulvern und Körnern

nach der Grösse und dem specifischen Gewicht ihrer Bestandtheile u. s. w. Die natürlich oder künstlich hervorgebrachten Luftströmungen werden zur Trocknung der verschiedenartigsten Stoffe angewendet, und sind für die gesundheitlichen Verhältnisse der Wohnungen und Fabriken, wo sich schädliche Gase entwickeln, von grösster Bedeutung. Andererseits dient der in der Luft enthaltene Wasserdampf und das niederregnende Wasser zur Befeuchtung von Körpern.

Der atmosphärische Druck dient dazu, um poröse Stoffe, Hölzer z. B., mit antiseptischen oder färbenden Flüssigkeiten zu imprägniren. Durch Verminderung des Luftdrucks über erhitzten Flüssigkeiten in geschlossenen Gefässen beschleunigt man deren Verdampfung und bringt sie bei niedriger Temperatur zum Sieden. Dies ist bei der Industrie des Rohr- und Traubenzuckers, der Farb- und Gerbstoffe und in vielen anderen Gewerben von grosser Wichtigkeit.

Von der verschiedenen Löslichkeit der Luftbestandtheile macht man Gebrauch, um Sauerstoff oder eine sehr sauerstoffreiche Luft herzustellen (MALLET), ein Verfahren, das für die Erzeugung hoher Wärme- und Lichtintensitäten von Wichtigkeit werden kann.

Die zahlreichen chemischen Anwendungen der Luft beruhen zumeist auf der Affinität des Sauerstoffs. Hierher gehören die Verbrennung der Heiz- und Leuchtmaterialien, die Oxydation von Metallen, das Rösten von metallischen Sulfiden, die langsamen Verbrennungen, die beim Bleichen stattfinden. Von geringerer Bedeutung für die technischen Gewerbe ist der Stickstoff der Luft. Indessen werden neuerdings viele Versuche gemacht, denselben in Ammoniak und Ammoniaksalze überzuführen.

Die in der Atmosphäre enthaltenen Keime und Sporen rufen, z. Th. unter Mitwirkung des Sauerstoffs, die wichtigen Phänomene der Gährung, Fäulniss und Verwesung hervor, Processe, die bald nützlich, bald schädlich wirken, und die man durch Zulassung oder Abschliessung der Lnft fördern oder hindern kann.

RUD. BIEDERMANN.

Atomtheorie*). Schon im Alterthum aufgestellt und zwar vornehmlich durch DEMOKRIT, gewann die Atomistik eine Bedeutung für die Chemie erst durch DALTON. Nachdem dieser das Gesetz der multiplen Proportionen entdeckt hatte, zeigte er, dass dafür nur in der atomistischen Hypothese eine Erklärung gefunden werde.

Das Gesetz der multiplen Proportionen sagt aus, dass die Mengen der einzelnen Elemente in ihren Verbindungen stets dargestellt werden können als Produkte aus einfachen ganzen Zahlen in gewisse für jedes Element feststehende Zahlen.

Besteht nun die Materie in letzter Linie aus Atomen, aus kleinen, untheilbaren, von einander getrennten Theilchen, die für jedes Element bestimmte Eigenschaften,

*) 1) STAS, Recherches sur les rapports reciproques des poids atomiques und Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels. 2) Mémoires de la soc. d'Arcueil II., pag. 207. 3) Annales chim. et phys. X., pag. 395. 4) Annales chim. phys. XIV. XIX. XXIV etc. 5) Journal de physique LXXIII., pag. 53. 6) POGGENDORFF, Ann. Phys. C., pag. 353. 7) POGGENDORFF, Ann. CLIV., pag. 367 u. 553. 8) THOMSON, Annals of phil. VI., pag. 321. 9) POGGENDORFF, Ann. Phys. XV., pag. 301. 10) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII., pag. 133. 11) Vergl. L. MEYER, Moderne Theorien der Chemie. 12) RICHTER, Ueber die neueren Gegenstände in der Chemie. 13) Ann. Chem. Pharm. 26, pag. 113. 14) Ann. chim. phys. [2] LVI., pag. 400. 15) Ann. Chem. Pharm. 85, pag. 368. 16) Ann. Chem. Pharm. 104, pag. 129. 17) GEUTHER, Lehrbuch der Chemie.

insbesondere bestimmtes Gewicht, bei verschiedenen Elementen aber verschiedene Eigenschaften besitzen, so können Verbindungen zwischen den Elementen nur dadurch entstehen, dass die Elementaratome in verschiedener Zahl sich an einander lagern und so die kleinsten Theilchen der Verbindungen erzeugen. Die Zusammensetzung eines solchen Theilchens und folglich auch die Zusammensetzung der Verbindung ist daher gegeben durch die Atomgewichte der Elemente und durch die Anzahl Atome der einzelnen Elemente, d. h. es findet zwischen Thatsache und Theorie vollständige Uebereinstimmung statt.

Ferner ergiebt sich die Möglichkeit von Atomgewichtsbestimmungen, sobald die Anzahl Atome in den kleinsten Theilchen der Verbindungen bekannt ist und deren Zusammensetzung bestimmt wird. Weiss man z. B., dass im kleinsten Theilchen Wasser 2 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Sauerstoff vorkommen, und hat man durch die quantitative Analyse auf 2 Thle. Wasserstoff 16 Thle. Sauerstoff gefunden, so folgt daraus, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs 16 mal so gross ist als das des Wasserstoffs. Unsere Atomgewichtsbestimmungen ergeben also nur Verhältnisszahlen. Nach dem Vorgange DALTON's beziehen wir sie alle auf das Atomgewicht des Wasserstoffs, welches gleich Eins gesetzt wird.

Die Bestimmung der Atomgewichte, in diesem Sinne aufgefasst, verlangt also die Lösung zweier wesentlich verschiedener Aufgaben:

I. Die möglichst genaue Bestimmung der Zusammensetzung einiger Verbindungen von jedem Elemente und

II. Die Kenntniss der Anzahl Atome jedes Elementes im kleinsten Theilchen dieser Verbindungen.

Die erste ist eine rein praktische Aufgabe, mit welcher sich viele Chemiker seit BERZELIUS und auch vor ihm beschäftigt haben. Je feiner und exakter die hierzugewählten Methoden sind, je grössere Sorgfalt auf ihre Ausführung und auf die Reindarstellung der Verbindungen gelegt wird, um so genauer werden die Atomgewichtsbestimmungen. Neuerdings hat namentlich STAS (1) darin Bewundernswerthes geleistet.

Werden die Resultate solcher quantitativer Analysen alle auf eine und dieselbe Menge eines Elements, z. B. auf 1 Th. Wasserstoff umgerechnet, so müssen die für die andern Elemente gefundenen Zahlen Multiplen oder Submultiplen ihrer Atomgewichte darstellen. Lange Zeit hat man sich damit begnügt, aus diesen Zahlen gewisse auszuwählen und nannte sie Verbindungsgewichte, Aequivalentgewichte, manchmal auch Atomgewichte.

Die Lösung der zweiten Frage hängt immer mit theoretischen Vorstellungen zusammen, wenn auch diesen wieder empirisch erkannte Gesetzmässigkeiten zu Grunde liegen. Dieselbe führt zur Auswahl des Atomgewichts aus den durch die Analyse ermittelten Multiplen.

Namentlich drei Gesichtspunkte sind es, welche heut in dieser Richtung verwerthet werden. Der erste hängt mit dem von GAY-LUSSAC entdeckten Verbindungsgesetz der Gase zusammen (2), der zweite ist durch das von DULONG und PETIT ausgesprochene Gesetz über specifische Wärme bedingt (3) und der dritte, allerdings bei weitem weniger wichtige, ist durch den von MITSCHERLICH entdeckten Isomorphismus gegeben.

1. Bei allen Verbindungen zwischen Gasen oder Dämpfen stehen die Volume der Componenten untereinander und zu dem Volum des Produkts in Gasform

in einfacher Beziehung, vorausgesetzt dass diese Volume bei gleicher Temperatur und gleichem Druck (unter gleichen äusseren Bedingungen) gemessen werden.

Da nun auch die Gase sich nach ganzen Atomen verbinden, so muss offenbar eine einfache Beziehung zwischen Gasvolum und der darin vorkommenden Zahl Atome stattfinden. Die einfachste Annahme in dieser Hinsicht, wonach nämlich alle Gase unter gleichen äusseren Bedingungen die gleiche Zahl von Atomen in dem gleichen Volumen enthalten, ist unmöglich, weil sich manche Gase, wie Chlor und Wasserstoff, ohne Contraction vereinigen. Jene Hypothese führt aber in allen solchen Fällen zu der widersinnigen Annahme von Atomtheilen.

Avogadro hat, wie es scheint, durch Aufstellung des Molekularbegriffs, den einzig richtigen Weg gefunden, um Gay-Lussac's Gasverbindungsgesetz mit der atomistischen Hypothese in Einklang zu bringen (5).

Das Molekül wird heute definirt als die kleinste Menge eines Körpers, gleichgültig ob chemisch einfach (Element) oder zusammengesetzt, welche im freien Zustand existirt. Es ist die kleinste Menge, welche chemische Zersetzungen erleidet, und die kleinste Menge, welche im Gaszustand noch selbständige Bewegungen ausführt. Das Molekül ist aber im Allgemeinen zusammengesetzt, es besteht aus Atomen. Bei Verbindungen erscheint dies selbstverständlich und hier enthält das kleinste Theilchen nothwendig die heterogenen Atome der verschiedenen, die Verbindung zusammensetzenden Atome. Aber auch bei den Elementen wird im Allgemeinen wenigstens die Hypothese nothwendig, dass das Molekül noch aus mehreren gleichartigen Atomen zusammengesetzt ist. Atom wird definirt als die kleinste Menge eines Elements, welche überhaupt vorkommen kann, als die kleinste Menge des Elements, die in irgend einem Molekül einer Verbindung desselben sich findet.

Avogadro's Hypothese geht nun dahin, in gleichen Volumen aller Gase (bei gleichen äusseren Bedingungen) eine gleiche Molekülzahl anzunehmen.

Durch diese Annahme wird nicht nur Gay-Lussac's Gesetz mit der atomistischen Hypothese in Zusammenhang gebracht, gleichzeitig giebt dieselbe auch eine Erklärung für das gleichmässige Verhalten der Gase bei Temperatur- und Druckänderungen, welches bekanntlich in den Gesetzen von Mariotte (Boyle) und Gay-Lussac (Charles) seinen Ausdruck findet. Aber auch noch andere physikalische Erscheinungen der Gase, auf die hier einzugehen nicht der Ort ist, drängen zu einer solchen Annahme, so dass Clausius selbständig auf dieselbe Hypothese etwa 30 Jahre nach Avogadro geführt wurde (6).

Diese Hypothese bildet heute eins der Fundamente der theoretischen Chemie. Sie führt bei unzersetzt flüchtigen Körpern, d. h. bei solchen, deren Dichtigkeit im Gaszustand bestimmbar ist, unmittelbar zur Feststellung der Molekulargewichte, da diese den Dampfdichten proportional sein müssen. Als Einheit für die Molekulargewichte ist dieselbe gewählt worden, welche schon oben als Einheit bei Atomgewichtsbestimmungen bezeichnet wurde: das Atomgewicht des Wasserstoffs. Das Molekulargewicht dieses Elementes wird dann 2, weil ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht.

Auch die Frage nach den Atomgewichten lässt sich jetzt bei allen flüchtigen Elementen und bei solchen, die viele flüchtige Verbindungen bilden, leicht erledigen. Bei den ersteren braucht nur noch die Zahl der Atome im Molekül bestimmt zu werden, und diese ergiebt sich aus den Volumverhältnissen, welche bei den Verbindungen dieses Elements mit andern Elementen im gasförmigen Zustand statt-

finden. Die Anzahl Atome im Molekül wird gerade so gross angenommen, dass diesen Thatsachen, ohne Atomtheile vorauszusetzen, genügt wird. So verlangt die Erfahrung, dass gleiche Volume von Wasserstoff und Chlor sich zu einem doppelten Volum Salzsäure vereinigen, die Annahme von zwei Atomen Wasserstoff und zwei Atomen Chlor in je einem Molekül dieser Elemente

Kennt man von einem Element, auch wenn es selbst nicht flüchtig ist, viele flüchtige Verbindungen, so hat man einerseits nur die Molekulargewichte dieser Verbindungen aus ihren Dampfdichten, und andererseits die Mengen der darin vorkommenden Elemente durch die Analyse festzustellen. Die jeweilig kleinste in einem Molekül vorkommende Menge giebt das Atomgewicht.

Fehlerhaft kann die Bestimmung nur dann werden, wenn wenige Verbindungen zu derselben benutzt werden können. In solchen Fällen können Zahlen gefunden werden, welche das Doppelte oder Dreifache des Atomgewichtes sind.

Würde man z. B. aus der Dampfdichte und Analyse des Aluminiumchlorids oder Eisenchlorids auf die Atomgewichte von Aluminium und Eisen schliessen wollen, so würden sich Werthe ergeben, welche zweimal so gross sind als die Atomgewichte, welche aus dem Gesetz von Dulong und Petit folgen und welche allgemein angenommen sind. Andererseits aber lassen sich die Atomgewichte aller Metalloide in dieser Weise feststellen.

2. Die Atomgewichte der Metalle sind hauptsächlich durch das Gesetz von Dulong und Petit bestimmt worden, d. h. man hat aus den Multiplen, welche durch die Analyse von Verbindungen ermittelt werden können, dasjenige ausgewählt, welches nach Multiplication mit der specifischen Wärme des betreffenden Elementes ein der Zahl 6 sich näherndes Produkt liefert Bei den allgemein adoptirten Einheiten für die Atomgewichte und die specifischen Wärmen (die specifische Wärme des Wassers gleich Eins gesetzt) wird nämlich die Atomwärme d. h. das Produkt von Atomgewicht und specifischer Wärme für alle festen Elemente nahe gleich dieser Zahl (die Schwankungen betragen allerdings gegen 15§ des Gesammtwerthes).

Bei einigen Elementen und gerade bei solchen, deren Atomgewicht durch Avogadro's Hypothese hat bestimmt werden können, wie bei Kohlenstoff, Silicium und Bor, ergab das Gesetz von Dulong und Petit viel zu grosse Werthe, oder auch bei Benutzung dieser bereits festgestellten Atomgewichte ergaben sich viel zu kleine Atomwärmen. Man glaubte daher dem Gesetz über die specifischen Wärmen die allgemeine Gültigkeit absprechen zu müssen.

In neuerer Zeit hat aber Weber (7) gezeigt, dass die specifischen Wärmen der drei genannten Elemente mit der Temperatur sehr veränderlich sind, d. h. dass sie mit steigender Temperatur zunehmen, und zwar bis zu einer gewissen Grenze, wo sie dann constant bleiben. Werden diese letzteren Werthe der specifischen Wärmen mit den betreffenden Atomgewichten multiplicirt, so erhält man Atomwärmen, welche der Zahl 6 nahe kommen, so dass also auch in diesen Fällen, allerdings unter bestimmten Voraussetzungen, dem Gesetz von Dulong und Petit Genüge geleistet wird.

3. Unter isomorphen Körpern sind solche zu verstehen, welche in denselben Formen desselben Krystallsystems mit nahe gleichen Winkeln krystallisiren und welche auch zusammen zu einem Krystallindividuum sich vereinigen können. Schon Mitscherlich, der diese merkwürdige Eigenschaft entdeckte, knüpfte daran die Hypothese, dass nur Körper von gleicher chemischer Constitution isomorph

sein können. Später hat man diese Hypothese dahin präcisirt, dass man bei isomorphen Stoffen die gleiche Zahl Atome im Molekül voraussetzt. Hierdurch ist ein Mittel gegeben, den Isomorphismus zu Atomgewichtsbestimmungen zu verwerthen, indem man aus den durch die Analyse als möglich erkannten Multiplen die richtige Zahl auswählen kann. Es ist oben schon hervorgehoben worden, dass dieses thunlich ist, sobald die Zahl der Atome in einer Verbindung bekannt ist, und dies letztere gelingt eben für solche Verbindungen, welche mit anderen isomorph sind, bei denen die Atomgewichte der Elemente und dadurch die Zahl der Atome bekannt ist.

Die erörterten theoretischen Betrachtungen im Verein mit einer grossen Zahl analytischer Untersuchungen, mit peinlichster Sorgfalt ausgeführt, haben es ermöglicht, die Atomgewichte aller genau bekannten Elemente mit grosser Sicherheit zu bestimmen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tafel niedergelegt:

I. Nichtmetalle.

	Zeichen.	Atomgewicht.		Zeichen.	Atomgewicht.
Wasserstoff	H	1·0	Telur	Te	126·3
Chlor	Cl	35·37	Stickstoff	N	14·01
Brom	Br	79·76	Phosphor	P	30·96
Jod	J	126·54	Arsen	As	74·9
Fluor	Fl	19·06	Bor	B	10·9
Sauerstoff	O	15·96	Silicium	Si	28·0
Schwefel	S	31·98	Kohlenstoff	C	11·97
Selen	Se	78·87			

II. Metalle.

Kalium	K	39·03	Mangan	Mn	54·8
Natrium	Na	22·99	Eisen	Fe	55·88
Lithium	Li	7·01	Kobalt	Co	58·6
Rubidium	Rb	85·2	Nickel	Ni	58·6
Cäsium	Cs	132·7	Chrom	Cr	52·4
Calcium	Ca	39·91	Molybdän	Mo	95·9
Strontium	Sr	87·3	Wolfram	W	183·6
Barium	Ba	136·86	Uran	U	239·8
Beryllium	Be	9·08	Zinn	Sn	117·35
Magnesium	Mg	23·94	Titan	Ti	50·25
Zink	Zn	64·88	Zirkonium	Zi	90·4
Cadmium	Cd	111·7	Thorium	Th	231·96
Blei	Pb	206·39	Vanadin	V	51·1
Thallium	Tl	203·7	Antimon	Sb	120·0
Kupfer	Cu	63·18	Wismuth	Bi	207·5
Silber	Ag	107·66	Tantal	Ta	182·0
Quecksilber	Hg	199·8	Niobium	Nb	93·7
Yttrium	Y	89·6	Gold	Au	196·2
Lanthan	La	138·5	Platin	Pt	194·4
Cer	Ce	141·2	Ruthenium	Ru	103·5
Didym	Di	145·0	Rhodium	Rh	104·1
Erbium	Eb	166	Palladium	Pd	106·2
Aluminium	Al	27·04	Iridium	Ir	192.5
Indium	In	113·4	Osmium	Os	195·0
Gallium	Ga	69·9			

Wenn auch hier nur in gedrängtester Kürze über die Atomtheorie berichtet wird, so darf doch nicht versäumt werden, auf die grosse Wichtigkeit hinzu-

weisen, welche genaue Atomgewichtsbestimmungen für die ganze Chemie besitzen. Wird doch keine quantitative Analyse ausgeführt, ohne direkte oder indirekte Benutzung dieser Zahlen! Denn meistens werden die Resultate der Analyse nur gefunden unter Zugrundelegung der Atomgewichte, oder man vergleicht die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung mit der theoretischen, d. h. der mittelst der Atomgewichte berechneten.

Weiter muss hier die in der Chemie übliche, aus der Kenntniss der Atomgewichte hervorgegangene Zeichensprache Erwähnung finden. Dieselbe rührt im Wesentlichen von BERZELIUS her und hat sich ganz ausserordentlich bewährt. Sie beruht auf der Bezeichnung der Atomgewichte der Elemente durch den oder die Anfangsbuchstaben des Elements in lateinischer Sprache, welche Zeichen oben in der Tafel neben den betreffenden Elementen aufgenommen sind.

Mittelst dieser Zeichen ergiebt sich ohne Weiteres ein Symbol für die Moleküle der Verbindungen, indem diese durch Nebeneinanderstellung der Zeichen für die im Molekül vorkommenden Elementaratome dargestellt werden, wobei jedes Atomsymbol mit einer Zahl rechts unten versehen wird, welche die Anzahl dieser Atome im Molekül bezeichnet. Aus einer solchen Molekularformel ergiebt sich, die Kenntniss der Atomgewichte vorausgesetzt, unmittelbar die Zusammensetzung der Verbindung und ferner (nach AVOGADRO's Hypothese) ihre Dichte in Dampfform.

Die Molekularformeln führen ausserdem zur Darstellung chemischer Zersetzungsvorgänge mittelst Gleichungen. Die Gleichungsform soll dabei nur ausdrücken, dass bei jeder chemischen Reaction das Princip von der Constanz der Masse gewahrt bleibt, dass also die Anzahl Atome jedes Elements vor und nach der Zersetzung dieselbe ist, was bei allen solchen Gleichungen der Fall sein muss. In diesen werden links die aufeinander einwirkenden Moleküle geschrieben, rechts stehen die Moleküle der entstandenen Verbindungen.

Beziehungen zwischen den Atomgewichten.

Im Jahre 1815 wies PROUT darauf hin, dass die Atomgewichte vieler Elemente ganze Multiplen von dem Atomgewicht des Wasserstoffs seien (8). Es war selbstverständlich von grösstem Interesse zu untersuchen, ob sich eine solche Regelmässigkeit für alle Atomgewichte nachweisen lasse, denn dann musste sie offenbar zur Ansicht einer Urmaterie führen, d. h. zu der Anschauung, dass alle Elemente condensirter Wasserstoff seien.

Die Thatsachen entschieden aber gegen eine solche Hypothese, und obgleich namentlich DUMAS wiederholt für dieselbe eintrat, und eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen, sie zu unterstützen, ausführte, so ist ihr Schicksal doch endgültig durch die schon erwähnten STAS'schen Untersuchungen entschieden worden. Selbst da, wo wie man früher glaubte, einfache multiple Beziehungen stattfinden, wie bei den Atomgewichten von Sauerstoff (16) und Kohlenstoff (12), fand STAS durch seine genauere Bestimmungen Zahlen, die von der ganzen Zahl nicht unerheblich abweichen.

Damit schien vorläufig PROUT's Hypothese der Boden entzogen, ganz aufgegeben ist sie aber noch nicht. Sie hat von vorn herein zu viel Wahrscheinliches, als dass nicht speculative Köpfe bei passenden Gelegenheiten darauf zurückkommen sollten, und so hat namentlich LOCKYER neuerdings gelegentlich seiner Spectralbeobachtungen bei hohen Temperaturen, diese für eine Zerlegung oder

Verwandlung der Elemente zu verwerthen gesucht, freilich ohne dass es ihm gelungen wäre, viele Anhänger für seine Ansichten zu gewinnen.

Hier soll deshalb darauf nicht eingegangen werden, während andererseits Hypothesen über die Beziehungen zwischen den Atomgewichten für die Chemie von hervorragender Bedeutung wurden, so dass sie hier nicht übergangen werden können.

DÖBEREINER (9) zeigte zuerst, dass zwischen den Atomgewichten von Elementen mit ähnlichen Eigenschaften nahezu dieselben Differenzen gefunden werden.

So ist	Cl = 35·37	
		44·39 Diff.
	Br = 79·76	
		46·78 „
	J = 126·54	
Ferner	Li = 7·01	
		15·98 „
	Na = 22·99	
		16·04 „
	K = 39·03	

Aehnliche Regelmässigkeiten sind auch bei anderen Gruppen von Elementen gefunden worden, und viele Chemiker, vornehmlich DUMAS, LENSSEN und L. MEYER waren bemüht, diesen eine allgemeinere Bedeutung abzugewinnen.

Doch ist es erst MENDELEJEFF*) im Jahre 1870 gelungen, alle Elemente nach ihren Atomgewichten so anzuordnen, dass die Beziehungen, welche zwischen diesen und andern Eigenschaften der Elemente bestehen, klar hervortreten (10). MENDELEJEFF erkennt eine periodische Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihren Atomgewichten, d. h. er findet, dass wenn das Atomgewicht um eine gewisse Grösse gewachsen ist, dieses wieder einem Elemente mit ähnlichen Eigenschaften entspricht. MENDELEJEFF findet ferner, dass diejenigen Elemente, deren Atomgewichte innerhalb einer Phase liegen (so also, dass ihre Differenzen kleiner sind als jene gewisse Grösse), sich in ihren Eigenschaften stetig ändern. Er nennt alle Elemente der letztern Art einer natürlichen Reihe angehörig, während er die chemisch ähnlichen Elemente zu einer natürlichen Gruppe rechnet. Dadurch dass nun MENDELEJEFF die Gruppen in vertikale Reihen ordnet und die natürlichen Reihen horizontal stellt, kommt er zu folgender Anordnung der Elemente:

*) Neuerdings hat NEWLANDS darauf hingewiesen (Chem. News. 46, pag. 278), dass er lange vor MENDELEJEFF ähnliche Ansichten ausgesprochen habe.

Reihen	Gruppe I.	Gruppe II.	Gruppe III.	Gruppe IV.	Gruppe V.	Gruppe VI.	Gruppe VII.	Gruppe VIII.
1	H = 1							
2	Li = 7,01	Be = 9,08	B = 10,9	C = 11,97	N = 14,01	O = 15,96	Fl = 19,06	
3	Na = 22,95	Mg = 24	Al = 27,04	Si = 28	P = 30,96	S = 31,98	Cl = 35,37	
4	K = 39,03	Ca = 39,9	— = 44	Ti = 50,25	V = 51,1	Cr = 52,4	Mn = 54,8	Fe = 55,9, Ni = 58,6, Co = 58,6
5	(Cu = 63,18)	Zn = 64,9	— = 68	— = 72	As = 74,9	Se = 78,87	Br = 79,76	
6	Rb = 85,2	Sr = 87,3	? Y = 89,6	Zr = 90,4	Nb = 93,7	Mo = 95,9	— = 100	Ru=103,5, Rh=104,1, Pd=106,2
7	(Ag = 107,66)	Cd = 111,7	Jn = 113,4	Sn = 117,35	Sb = 120	Te = 126,3	J = 126,5	
8	Cs = 132,7	Ba = 136,86	? La = 138,5	? Ce = 141,2	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	? Er = 166	—	Ta = 182	W = 183,6		Ir = 192,5, Pt = 194,4, Os = 195
11	(Au = 196,2)	Hg = 199,8	Tl = 203,7	= 206,4	Bi = 207,5	—	—	
12	—	—	—	? Th = 231,96	—	U = 239,8		

Zunächst ist bei dieser Tafel zu bemerken, dass die Stellung der eingeklammerten Elemente noch nicht als entschieden betrachtet wird und dass MENDELEJEFF ferner 2 Reihen zu einer Periode rechnet, d. h. dass die Analogie zwischen den Gliedern einer Gruppe, wenn beide einer paaren oder beide einer unpaaren Reihe angehören, grösser ist, als bei Gliedern in aufeinanderfolgenden Reihen.

In den Gruppen trägt nun MENDELEJEFF im Allgemeinen längst bekannten Analogien Rechnung, welche in ähnlicher Weise schon von DUMAS und besonders von L. MEYER zusammengestellt worden waren. Viel origineller ist die Anordnung in Reihen. Die stetige Veränderung der Eigenschaften in einer solchen Reihe zeigt sich sowohl in chemischen, wie in physikalischen Eigenschaften.

Man hat z. B. folgende Reihe, die höchsten Sauerstoffverbindungen der betreffenden Elemente darstellend:

Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	?	?
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7

Ferner für die Chlor- und Wasserstoffverbindungen:

$LiCl$	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4	NCl_3	OCl_2	
			CH_4	NH_3	OH_2	FlH
$NaCl$	$MgCl_2$	Al_2Cl_6	$SiCl_4$	PCl_5, PCl_3	SCl_2	Cl_2
			SiH_4	PH_3	SH_2	ClH

Die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften werde hier durch die Aenderungen der Dichtigkeit und des Atomvolumens d. h. des Quotienten aus Dichtigkeit in Atomgewicht erläutert.

	Li	Be	B	C	N	O	Fl
Dichtigkeit	0,59	2,1	2,68	3,3	—	—	—
Atomvolum	11,9	4,4	4,1	3,6	—	—	—
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Dichtigkeit	0,97	1,74	2,49	2,56	2,3	2,04	1,38
Atomvolum	23,7	13,8	10,7	11,2	13,5	15,7	25,7

In Bezug auf Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und elektrochemisches Verhalten zeigen sich ähnliche Regelmässigkeiten (11).

Von allen Anwendungen, die das Gesetz der periodischen Abhängigkeit der Elemente von ihren Atomgewichten gefunden hat, soll hier nur eine, die wichtigste, besprochen werden: nämlich die Prognose der Eigenschaften bisher unbekannter Elemente. MENDELEJEFF hat nämlich darauf hingewiesen, dass die Lücken in obiger Tafel durch noch zu entdeckende Elemente ausgefüllt werden würden und dass die Eigenschaften dieser Elemente sich ergäben sowohl durch Analogie mit den Elementen derselben Gruppe, als auch durch Anwendung der Regelmässigkeiten, welche bei den Elementen einer natürlichen Reihe sich finden. Er hat in dieser Beziehung namentlich die Eigenschaften von Ekabor (3. Gruppe 4. Reihe) Ekaaluminium (3. Gruppe 5. Reihe) und Ekasilicium (4. Gruppe 5. Reihe) zu diagnosticiren gesucht.

Diese Betrachtungen haben namentlich durch die Entdeckung des Galliums durch LECOQ DE BOISBAUDRAN eine eminente Bedeutung gewonnen. MENDELEJEFF erkannte sofort, dass das Gallium das von ihm Ekaaluminium benannte Element sei, und die thatsächlichen Bestimmungen LECOQ's zeigten im Allgemeinen die grösste Uebereinstimmung mit den Prognosen MENDELEJEFF's. So ward das Atomgewicht zu 69,9 bestimmt, während die Zahl 68 vorhergesehen war. Das spec. Gew. des Oxyds, welches 5,9 sein sollte, ward zu 5,96 bestimmt. Die Analogie

mit dem Aluminium, welche MENDELEJEFF zu dem Namen Ekaaluminium veranlasst hatte, ward durch die Darstellung des Galliumalauns glänzend bestätigt.

Neuerdings glaubt NILSON durch das von ihm gefundene Scandium auch dem Ekabor reale Existenz verleihen zu können.

Valenz, Werth, Werthigkeit oder Sättigungsvermögen.

Der Begriff der Valenz von Elementen ist abgeleitet aus dem viel älteren Begriff des Aequivalents oder Aequivalentgewichts, auf welchen deshalb hier kurz eingegangen werden soll.

Von Aequivalenten sprach man zuerst bei Säuren und Basen, nachdem durch RICHTER's Untersuchungen festgestellt war (12), dass diejenigen Mengen von Basen, welche gerade hinreichten, ein bestimmtes Gewicht einer Säure zu neutralisiren, auch sich allen anderen Säuren gegenüber gleich verhielten, d. h. auch von jeder anderen Säure ein und dieselbe Menge zur Neutralisation bedürfen. Selbstverständlich gilt der Satz auch, wenn man Basen mit Säuren und umgekehrt vertauscht, und er sagt also aus, dass diejenigen Mengen von Basen (resp. Säuren), welche sich einer Säure (resp. Base) gegenüber gleich verhalten, allen Säuren (resp. Basen) gegenüber gleichwerthig oder äquivalent sind. Die Untersuchungen über Metallfällungen, namentlich die Erkenntniss, dass die Neutralität bei solchen Reactionen erhalten bleibe, führte zur Ausdehnung des Begriffs Aequivalent auf Elemente.

Später ward dann von WOLLASTON, welcher den Namen Aequivalent zuerst gebrauchte, dieser mit Atom synonym angesehen und so eine Auffassung angebahnt, welche Jahrzehnte lang in der Chemie herrschend war. In jener Zeit galten Atomgewicht, Mischungsgewicht, Verbindungsgewicht und Aequivalentgewicht gleich, und ihre Bestimmung bestand in der Auswahl einer Zahl aus jenen Multiplen, welche sich durch die Analyse der Verbindungen als für die Atomgewichte möglich ergeben.

Die Erkenntniss, dass die Aequivalentgewichte nicht immer den Gewichten der kleinsten Theilchen gleich sein könnten, ergab sich zuerst aus LIEBIG's berühmten Untersuchungen über mehrbasische Säuren (13). Dort wird nachgewiesen, was durch GRAHAM's Untersuchung der Phosphorsäure schon nahegelegt war, dass die kleinsten Theilchen (Moleküle) der Säuren untereinander und mit den Molekülen der Basen nicht immer äquivalent sind, dass sie vielmehr in ein- und mehrbasische unterschieden werden müssen.

Zu einer ähnlichen Scheidung zwischen Atom- und Aequivalentgewicht bei Elementen führte die Untersuchung der Substitutionserscheinungen, welche von DUMAS entdeckt wurden (14).

Der Erste übrigens, der von einer bestimmten Sättigungscapacität eines Elementes sprach, war FRANKLAND, der dazu durch seine Untersuchung der metallorganischen Verbindungen geführt ward (15). Nach ihm haben viele den Begriff der Valenz zu präcisiren und allgemeiner anzuwenden versucht, von wesentlicher Bedeutung ist aber die Anwendung des Begriffs Valenz auf den Kohlenstoff durch KEKULÉ (16) und der Versuch, dadurch die Constitution der organischen Verbindungen zu bestimmen.

Unter Valenz oder Werth eines Elements versteht man heute die Anzahl Wasserstoffatome, mit der sich ein Atom des betr. Elements verbinden oder welche es vertreten kann. Man bestimmt die Valenz der Elemente sowohl aus den Formeln der Wasserstoffverbindungen (resp. Chlorverbindungen), als auch durch Vergleichung der Formeln von Verbindungen, aus denen sich der Substitutions-

werth der Elemente ergiebt, d. h. aus denen hervorgeht, wieviel Atome Wasserstoff (resp. Chlor) die betr. Elemente ersetzen können.

Bei einer Bestimmung nach der ersten Methode wählt man, um Zweideutigkeiten möglichst zu vermeiden, nur Verbindungen, welche neben Wasserstoff ein Atom eines andern Elements enthalten. Da nun viele Elemente, namentlich die Metalle, keine Wasserstoffverbindungen zu bilden im Stande sind, so benutzt man hier entweder flüchtige metallorganische Verbindungen, d. h. Methyl- oder Aethylverbindungen, oder auch Chlorverbindungen.

Doch führt schon diese Methode zu Unsicherheiten, was bei der zweiten Methode noch in weit höherem Masse der Fall ist. Ich erinnere in dieser Beziehung an die Formeln von Zinnchlorür $SnCl_2$ und Zinnchlorid $SnCl_4$, welche es unbestimmt lassen, ob dieses Element zwei- oder ob es vierwerthig ist.

In vielen andern Fällen kommt man dagegen zu eindeutigen Resultaten und ich lasse hier eine Eintheilung der bekannteren Elemente nach ihrer Valenz folgen:

Einwerthige Elemente	2werthige Elemente	3werthige Elemente	4werthige Elemente	5werthige Elemente	6werthige Elemente
Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff	Niob	Molybdän
Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium	Tantal	Wolfram
Brom	Selen	Arsen	Aluminium	Vanadin	
Jod	Tellur	Bor	Indium		
Fluor	Calcium	Thallium	Gallium		
Kalium	Strontium	Antimon	Mangan		
Natrium	Barium	Wismuth	Eisen		
Lithium	Beryllium	Gold	Kobalt		
Rubidium	Magnesium		Nickel		
Cäsium	Zink		Chrom		
Silber	Cadmium		Zinn		
	Blei		Titan		
	Kupfer		Zirkonium		
	Quecksilber		Platin		

Selbstverständlich hat der Begriff Valenz nur dadurch Bedeutung gewinnen können, dass er auch ein Verständniss anbahnt für die Verbindungen mehrwerthiger Elemente, z. B. der Sauerstoffverbindungen. Häufig enthält die höchste Sauerstoffstufe eines Elements halb so viel Sauerstoffatome als der Werth des Elements Einheiten besitzt; z. B. bei CaO, ZnO, SiO_2, CO_2 etc. Die Auffassung derartiger Verbindungen ergiebt sich unmittelbar aus dem Begriff der Valenz. Häufig aber liegen die Verhältnisse anders, und man ist deshalb genöthigt eine Hypothese zu Hülfe zu nehmen, welche auch aus andern Gründen unerlässlich ist: die Annahme nämlich, dass auch gleichartige Atome sich vereinigen können und deshalb gegenseitig Valenzen austauschen. Zu dieser Hypothese wird man unmittelbar durch die Existenz der Moleküle der freien Elemente geführt, die ja vielfach aus mehreren Atomen bestehen. Sobald dies aber zugegeben ist, erklären sich auch Verbindungen wie Eisenoxyd Fe_2O_3 oder Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 etc. In dem ersteren tauschen die beiden Eisenatome je eine Valenz aus, so dass ihnen noch 6 freie Valenzen bleiben, mit denen sie die drei Sauerstoffatome binden. In dem Phosphorsäureanhydrid sind von 4 Sauerstoffatomen je 2 durch 1 Valenz verkettet, während die 4 andern Valenzen dieser Atome an Phosphor gebunden sind. Die 2 letzten Phosphorvalenzen werden durch das 5. Sauerstoffatom gesättigt. Man stellt derartige Anschauungen über Atomverkettung oder Atombindung sehr kurz durch Schemen wie die folgenden dar:

```
                    —O
                  P  |
   Fe=O             —O
   | \O             \O
   Fe/              /
    =O              —O
                  P  |
                    —O
```

Die Striche bedeuten hier Valenzen.

Nach BUTTLEROW's Vorschlag nennt man solche Schemen Structurformeln, und dieselben sind namentlich in der organischen Chemie vielfach in Gebrauch und dort auch, wo sehr zahlreiche Fälle von Isomerie beobachtet sind, von grosser Wichtigkeit geworden. Die Aufstellung solcher Formeln beruht einerseits auf dem Begriff der Valenz, indem jedes Atom mit dem ihm eigenthümlichen Werth in der Formel erscheinen muss, andererseits aber auf dem thatsächlichen Verhalten der Substanz, d. h. auf ihren Bildungs- und Zersetzungsweisen. Man nimmt eben an, dass diejenigen Atomgruppen, aus denen der Körper entsteht, oder welche bei der Zerlegung gebildet werden, auch bei der fertigen Verbindung sich wenigstens bis zu einem gewissen Grad schon vorfinden.

Genauer auf die Art der Ableitung solcher Formeln einzugehen, ist hier nicht möglich, doch muss hervorgehoben werden, dass nicht alle Verbindungen in dieser Weise, d. h. durch Atomverkettung darstellbar sind. *Es reicht der Begriff Valenz nicht aus zur Erklärung aller Verbindungen*, und zwar giebt es 2 Klassen von Substanzen, welche eine derartige Auffassung nicht zulassen: 1. die molekularen Verbindungen, 2. die ungesättigten Verbindungen.

Zu der ersten Klasse gehören alle Körper, bei welchen die Valenzen der einzelnen Atome nicht hinreichen, um den Zusammenhang des Moleküls zu bewirken. Hierzu müssen also alle Verbindungen gerechnet werden, welche durch die Vereinigung gesättigter Moleküle entstehen, d. h. alle Krystallwasser- (Krystallalkohol- etc.) Verbindungen, die meisten sogen. Doppelsalze, alle Ammoniumverbindungen und Ammoniaksalze, das Phosphorpentachlorid, Jodtrichlorid, Schwefeltetrachlorid u. s. f. Die Zahl dieser molekularen Verbindungen ist eine sehr grosse, und wenn sie auch nicht gerade im Widerspruch mit dem Begriff der Valenz stehen, so zeigen sie doch dessen begrenzte Anwendbarkeit. Da ausserdem eine scharfe Definition für molekulare Verbindungen zu geben nicht möglich ist, so erhält durch sie das ganze auf die Valenz gebaute System eine grosse Unsicherheit.

Zu den ungesättigten Verbindungen zählt man alle diejenigen Körper, bei welchen kein vollständiger Ausgleich der Valenzen statt hat, so dass man sie auch Körper mit freien Valenzen nennt. Dahin gehören das Kohlenoxyd CO, das Stickoxyd NO, das Stickstoffperoxyd NO_2, die Isocyanüre wie $CH_3 - N = C$, die einatomigen Moleküle der Elemente Quecksilber, Zink und Cadmium etc. Die ungesättigten Verbindungen stehen in direktem Widerspruch mit der Annahme einer constanten Valenz. Sie sind ein Beweis dafür, dass die Elemente nicht immer und nicht unter allen Bedingungen denselben Wirkungswerth besitzen. Leider hat sich aber noch nicht bestimmen lassen, von welchen Grössen die Valenz abhängt und in welcher Weise sie veränderlich ist, so dass also eine wirkliche Theorie der Valenz erst zu schaffen ist. Jetzt weiss man nur, dass vielfach bei erhöhter Temperatur die Valenz geringer wird.

Bemerkenswerth ist aber, dass trotz der sehr schwankenden Grundlage, welche die Lehre von der Valenz bietet, diese in ihren Consequenzen namentlich zur Aufstellung von Structurformeln sehr ausgebildet ist, und dass hier viel-

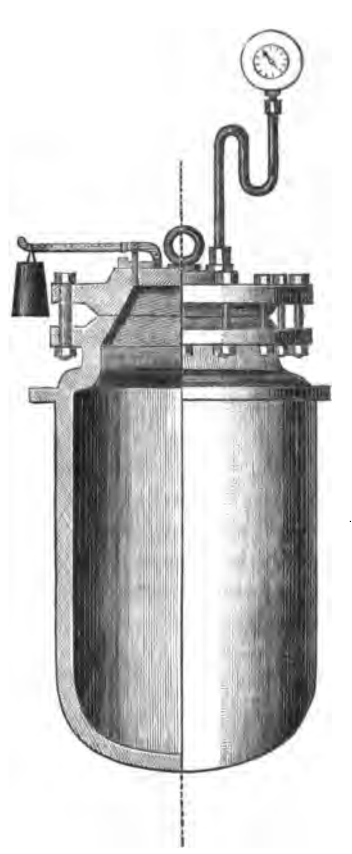
fach eine erstaunliche Uebereinstimmung zwischen Theorie und Thatsache besteht. Dies ist auch der Grund, weshalb die meisten Chemiker an der Valenzlehre festhalten.

Allerdings hat man versucht, diese dadurch annehmbarer zu machen, dass man die Valenz nicht als eine bestimmte Eigenschaft eines Elements ansieht, sondern als eine veränderliche Grösse, deren Maximum nur bekannt ist, das aber durchaus nicht in allen Fällen, d. h. in allen Verbindungen erreicht wird. Dadurch wird es freilich möglich, die ungesättigten Verbindungen in das allgemeine System aufzunehmen, andererseits aber wird dieses um so viel unsicherer, da doch zugegeben werden muss, dass die Annahme einer wechselnden Valenz nicht eine erkannte Gesetzmässigkeit ist, von der aus sich bestimmte Schlüsse ziehen lassen.

Dies zeigt sich schon daran, dass das Maximum der Valenz bei vielen Elementen sehr verschieden angenommen wird. Es tritt eben dann das Bestreben hervor, auch die meisten oder alle molekularen Verbindungen als Atomverkettungen erscheinen zu lassen. Man nimmt daher den Stickstoff, den Phosphor, das Arsen u. s. w. 5werthig an, um die Ammoniumverbindungen, das Phosphorpentachlorid etc. erklären zu können, das Jod wird 3 und selbst 5 und 7werthig vorausgesetzt, ebenso Chlor und Brom, der Schwefel erscheint 2, 4 und 6werthig, Kalium und Natrium gar 1, 2, 3, 4 und 5werthig (17).

Mit solchen Principien lässt sich freilich viel, wenn nicht Alles erklären, es frägt sich nur, ob hier noch Principien vorliegen. LADENBURG.

Autoclav wird ein geschlossener Behälter genannt, in welchem Substanzen über ihren Siedepunkt erhitzt werden können. Da hierbei im Innern des Gefässes ein bedeutender Druck entsteht, so müssen die Wände aus widerstandsfähigem Material hergestellt sein. Zur Fabrikation mancher Theerfarbstoffe, z. B. des Methylgrüns, sowie zur Erzeugung einzelner der Theerfarbenindustrie dienenden chemischen Präparate, z. B. des Mono- und Dimethylanilins verwendet man oft mehrere hundert Liter fassende Autoclaven von Guss- oder Schmiedeeisen, welche mit Manometer, Sicherheitsventil und einem abschraubbaren Deckel versehen sind (Fig 51).


(Ch. 51.)

Zur Erzielung einer gleichmässigen Wirkung des Autoclaveninhalts ist häufig im Innern des Apparates ein Rührwerk angebracht, dessen durch eine Stopfbüchsenpackung luftdicht geführte Welle von Aussen in Umdrehung gesetzt wird. Zum Schutz der eisernen Gefässwände vor der Einwirkung der Chemikalien werden jene in der Regel innen emaillirt, oft stellt man auch nur einen emaillirten Kessel von passender Grösse in das Innere des Autoclaven. Die Dichtung zwischen letzterem und seinem Deckel erfolgt durch Vermittlung eines Bleirings, gegen welchen der Deckel durch Anziehen der Schrauben fest angepresst wird. Gewöhnlich erhitzt man solche

Autoclaven im Oelbad, mitunter auch im Blei- oder Luftbad, wenn höhere Temperatur verlangt wird. Der Druck, welchen die Gefässwände auszuhalten haben, ist oft ziemlich bedeutend und steigt z. B. bei der Fabrikation des Dimethylanilins bis zu 25 Atmosphären. Selbstverständlich müssen daher die Autoclaven vor der Verwendung auf ihre Widerstandskraft geprüft werden, was in gleicher Weise wie bei Dampfkesseln durch Einpumpen von Wasser zu geschehen pflegt

Für Laboratoriumsarbeiten in kleinem Maassstab dient gewöhnlich als Autoclav eine unten zugeschmolzene Röhre aus starkem Glas (schwerschmelzbare böhmische Glasröhren sind besonders empfehlenswerth), deren obere Oeffnung nach Einführung der zu erhitzenden Substanzen gleichfalls zugeschmolzen wird. Solche Röhren legt man zum Schutz der Umgebung vor Glassplittern, die bei einer etwaigen Explosion herumgeschleudert werden könnten, in eiserne Röhren, welche gewöhnlich in einem Luftbade von geeigneter Construction, häufig aber auch in Wasser-, Oel- oder Paraffinbädern zur gewünschten Temperatur erhitzt werden. Die Glasröhren können oft ganz ausserordentlich hohen Druck aushalten, doch dürfen sie niemals in heissem Zustand geöffnet werden, damit sie nicht nachträglich zerschmettert werden. Nach völligem Erkalten umwickelt man die Röhre fest mit einem Tuch und erhitzt die allein hervorragende Spitze in einer Gebläseflamme. Die erweichte Spitze wird durch den oft auch in der erkalteten Röhre vorhandenen Gasdruck aufgeblasen und letzterer dabei langsam aufgehoben.

Zur Erhitzung kleiner Flüssigkeitsmengen auf Temperaturen, bei welchen noch kein bedeutender Druck entwickelt wird, dienen manchmal die sogen. LINTNER'schen Druckflaschen. Es sind dies starkwandige Glasflaschen, deren glatt abgeschliffener Hals mit einer Glas- oder Kautschukplatte bedeckt ist, auf welche eine Metallplatte mit Hülfe einer Schraubvorrichtung fest angepresst wird. Der ganze Apparat wird in ein Wasser- oder Oelbad untergetaucht und findet z. B. bei quantitativ analytischen Bestimmungen (zur Ueberführung der Stärke in Zucker) vielfache Anwendung. HEUMANN.

Azoverbindungen.*) Mit dem Namen Azoverbindungen werden die zahlreichen Glieder einer im Molekül mindestens zwei Stickstoffatome enthaltenden Körperklasse bezeichnet, bei deren Bildung in der Regel wenigstens zwei Kohlenwasser-

---

*) 1) MITSCHERLICH, Ann. 12, pag. 311. 2) A. W. HOFMANN, Ann. 115, pag. 362. 3) THOMSEN, Ber. 13, pag. 1806, 2166. 4) HEUMANN, Ber. 13, pag. 2023. 5) V. MEYER und CONSTAM, Ber. 14, pag. 1455. 6) V. MEYER u. AMBÜHL, Ber. 8, pag. 751, 1073; u. FRIESE, Ber. 8, pag. 1078, ferner Ber. 9, pag. 384. C. KAPPELER, Ber. 12, pag. 2285. 7) E. FISCHER u. EHRHARD, Ann. 199, pag. 325. 8) J. pr. Ch. 36, pag. 93. 9) RASENACK, Ber. 5, pag. 364. 10) ALEXEYEW, B. 1, pag. 324. 11) GLASER, Z. 1866, pag. 308. 12) PETRIEW, Ber. 6, pag. 557. 13) WALLACH, BELLI u. KIEPENHEUER, Ber. 13, pag. 525; 14, pag. 2617. 14) HEUMANN, Ber. 5, pag. 911. HOFMANN u. GEYGER, Ber. 5, pag. 916. LAUBENHEIMER, Ber. 7, pag. 1600; 8, pag. 1623. ALEXEYEW, Z. 1866, pag. 269. BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 197, pag. 84. GABRIEL, Ber. 9, pag. 1408. 15) ZININ, Ann. 114, pag. 218. SCHMIDT, Z. 1869, pag. 421. PETRIEW, Ber. 6, pag. 557. FLEISCHER, Ber. 9, pag. 992. HEUMANN, Ber. 5, pag. 912. CALM u. HEUMANN, Ber. 13, pag. 1185. 16) SCHMIDT, Z. 1869, pag. 417; Ann. 122, pag. 174. SCHRAUBE, Ber. 8, pag. 619. 17) WERIGO, Ann. 135, pag. 176. RASENACK, Ber. 5, pag. 364. GLASER, Ann. 142, pag. 364. SCHMITT, J. pr. [2] 18, pag. 196. SCHMIDT u. SCHULTZ, Ann. 207, pag. 329. ANSCHÜTZ u. SCHULTZ, Ber. 9, pag. 1398. BAEYER, Ber. 7, pag. 1638. 18) LAURENT u. GERHARDT, Ann. 75, pag. 73. E. FISCHER, Ann. 190, pag. 133. PETRIEW, Z. 1870, pag. 265. 19) SCHMIDT, Ber. 5, pag. 480. GRIESS u. MARTIUS, Z. 1866, pag. 132. KEKULÉ, Z. 1866, pag. 689. GRÄSSLER, DINGL., Pol. J. 232, pag. 192 u. Chem. Industrie 1879, pag. 49, 346. 20) GRIESS, Ann. 154, pag. 208; 131, pag. 89. CLAUS u. MOSER, Ber. 11, pag. 762. MAHRENHOLTZ u. GILBERT,

stoffreste durch die unter sich verbundenen Stickstoffatome zu einem Molekül vereinigt werden. Nur wenige Verbindungen sind bekannt, bei welchen ein Kohlenwasserstoffrest beide auch unter sich verbundenen Stickstoffatome bindet. In den bis jetzt dargestellten Azoverbindungen gehören die Kohlenwasserstoffradicale in den meisten Fällen der aromatischen Reihe an.

MITSCHERLICH (1) erhielt im Jahre 1834 durch Reduktion des Nitrobenzols einen nach der Formel C_6H_5N zusammengesetzten, rothe Krystalle bildenden Körper, welchem er den Namen Azobenzid gab und den er als Benzol auffasste, in dessen Molekül 1 At. H durch 1 At. N ersetzt sei. Spätere Untersuchungen, insbesondere die Entdeckung des Azoxybenzols liessen es jedoch wahrscheinlicher gelten, dass dem Azobenzol ein doppelt so grosses Molekül zugeschrieben werden müsse, und als A. W. HOFMANN (2) die Dampfdichte des Azobenzols als der Formel $C_{14}H_{10}N_2$ entsprechend fand, war die Frage entschieden, und die Lösung fand ihre Bestätigung durch die Darstellung solcher Derivate, in welchen auf 12 Atome Kohlenstoff nur 1 Atom Wasserstoff durch die Nitro- oder Amidogruppe ersetzt ist.

Da die beiden Benzolreste C_6H_5 im Azobenzol noch völlig intact erscheinen, so ist anzunehmen, dass die beiden Stickstoffatome zusammen blos zwei Valenzen äussern und also — wenn wir den Stickstoff als dreiwerthig ansehen — unter sich mit doppelter Bindung gefesselt sein müssen.

Die Constitution des Azobenzols wird hiernach durch die Formel $C_6H_5N = NC_6H_5$ ausgedrückt.

Die bedeutende Stabilität der Azoverbindungen hat man vielfach auf diese doppelte Bindung der Stickstoffatome zurückführen wollen, da ja auch in dem sehr stabilen Stickoxydul N_2O eine solche Bindung anzunehmen ist, aber aus THOMSEN's (3) neueren, auf die Verbrennungswärme basirten Untersuchungen über die Constitution des Benzols scheint hervorzugehen, dass doppelte Bindungen sich leichter lösen wie einfache und somit Körper solcher Constitution nur als Uebergangsstufen zu Verbindungen mit völlig gesättigten Valenzen zu betrachten sind, da erst in diesem Fall ein stabiles Gleichgewicht innerhalb des Moleküls erreicht wird.

Ann. 202, pag. 332. LAUR, J. pr. [2] 20, pag. 264. LIMPRICHT, Ber. 14, pag. 1356. Ber. 15, pag. 1155. JANOVSKY, M. 2, pag. 221. Wien. Akad. Ber. 83, pag. 646; Ber. 16, pag. 1486; Ber. 15, pag. 1450. 2370. 2575. GRIESS, Ber. 15, pag. 2188. v. REICHE, Ber. 13, pag. 1747. RODATZ, Ber. 16, pag. 237. 21) GRIESS, Ann. 154, pag. 211. KIMICH, Ber. 8, pag. 1027. KEKULÉ u. HIDEGH, Ber. 3, pag. 234. MAZZARA, J. 1879, pag. 465. 22) HEPP, Ber. 10, pag. 1652. ANDREAE, J. pr. [2] 21, pag. 320. SCHMITT u. MÖHLAU, J. pr. [2] 18, pag. 199. 23) JAEGER, Ber. 8, pag. 1499. WESELSKY u. BENEDIKT, Ann. 196, pag. 340. BOHN u. HEUMANN, Ber. 15, pag. 3037. 24) BAEYER u. JÄGER, Ber. 8, pag. 148. TYPKE, Ber. 10, pag. 1576. R. MEYER u. KREIS, Ber. 16, pag. 1329. 25) STEBBINS, Ber. 13, pag. 44, 716. 26) WESELSKY u. BENEDIKT, Ber. 12, pag. 227. 27) GRIESS, Ann. 137, pag. 85. Ber. 9, pag. 627. 28) CARO u. SCHRAUBE, Ber. 10, pag. 2230. 29) A. W. HOFMANN, J. 1863, pag. 424. ALEXEYEW, Z. 1868, pag. 497. 30) SCHULTZ, Ann. 207, pag. 311. 31) CALM u. HEUMANN, Ber. 13, pag. 1181. 32) J. LERMONTOW, Ber. 5, pag. 232. 33) SCHMIDT u. SCHULTZ, Ann. 207, pag. 327. 34) RASENACK, Ber. 5, pag. 367. CLAUS, Ber. 8, pag. 39, 600; 6, pag. 723. 35) LADENBURG, Ber. 9, pag. 219. 36) JANOVSKY, J. 1864, pag. 527. MELMO, Ber. 3, pag. 550. BARSILOWSKY, Ann. 207, pag. 103. SCHMITT, J. pr. [2] 18, pag. 198. 37) PETRIEW, Dissertat. Odessa 1872. 38) A. W. HOFMANN, Ber. 10, pag. 218. 39) BUCKNEY, Ber. 11, pag. 1453. 40) NIETZKY, Ber. 10, pag. 662. 41) STEBBINS, Ber. 10, pag. 574, 717. 42) MAZZARA, Ber. 12, pag. 2367. 43) LADENBURG, Ber. 9, pag. 219. 44) WERIGO, Z. 1865, pag. 312. 45) NIETZKY, Ber. 13, pag. 471. 46) DOER, Ber. 3, pag. 291. 47) LECCO, Ber. 7, pag. 1290. 48) Chem. Industrie 1878, pag. 240. 49) GRIESS, Ann. 137, pag. 61; Ber. 12, pag. 426. 50) ZIMMERMANN, Ber. 13, pag. 1960. 51) WALD, Ber. 10, pag. 137.

Im Gegensatz zu den leicht zersetzbaren Diazoverbindungen (s. d.) sind Azokörper gegen viele Reagentien sehr widerstandsfähig und ein Zerreissen des Moleküls durch Trennung der Stickstoffatome erfolgt nur in wenigen Fällen. Eine gewisse Verwandtschaft der Azokörper mit den Diazoverbindungen zeigt sich jedoch in dem leichten Uebergang der letzteren in Azoverbindungen und in der Eigenschaft beider, beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzt zu werden, was wohl dem Stickstoff zugeschrieben werden müss, welcher durch die bei der Lösung der Stickstoffbindung frei werdende Wärme plötzlich ausgedehnt wird. Die Diazokörper sind aber in weit höherem Grad explosiv als die Azoverbindungen, bei welchen jene Erscheinung nur durch plötzliches, starkes Erhitzen bewirkt werden kann.

Die Bildungsweisen der Azokörper sind verschiedener Art.

Aus Nitro- und Nitrosoverbindungen entstehen sie durch Reduction, z. B. $2C_6H_5NO_2 - 2O = C_6H_5N = NC_6H_5$; aus Amidokörpern durch Wasserstoffwegnahme infolge der Einwirkung von Oxydationsmitteln oder Brom z. B. $2C_6H_5NH_2 - 2H_2 = C_6H_5N = NC_6H_5$, und aus Diazoverbindungen durch Umlagerung. So geht Diazoamidobenzol $C_6H_5N = NNHC_6H_5$ über in Amidoazobenzol $C_6H_5N = NC_6H_4NH_2$. Ferner treten Diazokohlenwasserstoffe mit Phenolen zu Oxyazokörpern zusammen: $C_6H_5N_2NO_3 + C_6H_5 \cdot OH = C_6H_5N = NC_6H_4 . OH + HNO_3$.

In analoger Weise entstehen die sogen. gemischten Azokörper, bei welchen die Reste verschiedener Kohlenwasserstoffe durch die Azogruppe $-N = N-$ verbunden sind und die mehrere derartige Azogruppen enthaltenden complicirten Azokörper.

Von theoretischem Interesse ist noch die Bildung einiger Azoverbindungen aus Nitroso- und Amidokohlenwasserstoffen unter Austritt von Wasser und das Entstehen von Azobenzol aus Bromanilin und Natrium.

Die auf der Oxydation der Amidokohlenwasserstoffe durch Kaliumpermanganat Chlorkalk, Bleisuperoxyd oder Zinnoxyd beruhende Darstellungsweise der Azokörper liefert im Allgemeinen eine geringere Ausbeute als die übrigen Methoden, welche zum Theil hohe technische Bedeutung erlangt haben. — Zur Reduction der Nitrokörper benutzt man nascirenden Wasserstoff, welcher sich aus alkalischen Flüssigkeiten entwickelt (Natriumamalgam und Wasser oder verdünnte Essigsäure, Zinkstaub und Natronlauge etc), sowie frisch gefälltes Eisenhydroxydul oder Zinnchlorür. Auch durch Schmelzen oder längeres Erhitzen mit Aetzalkalien werden manche Nitrokörper zu Azoverbindungen reducirt, wobei ein Theil des Nitrokörpers selbst als Reductionsmittel dient und dabei zerstört wird. Natürlich ist unter diesen Umständen die Ausbeute nur eine geringe. — Die Bildung von Azokörpern aus Diazoverbindungen verläuft gewöhnlich fast quantitativ.

Durch die erwähnten Reactionen können nicht nur nitrirte, amidirte und diazotirte Kohlenwasserstoffe in Azokörper übergeführt werden, sondern auch die entsprechenden Chlor-, Brom-, Jod-, Hydroxyl-, Carboxyl- und Sulfoderivate, so dass die Zahl der entstehenden Verbindungen eine sehr beträchtliche ist. Da wir ferner auch im Stande sind, jene Substitutionen nachträglich in den bereits fertig gebildeten Azokohlenwasserstoffen eintreten zu lassen, so gelingt es auch, zahlreiche Isomerien auf diese Weise darzustellen.

Während man bis jetzt vergeblich versuchte, an zweifach nitrirten oder amidirten Kohlenwasserstoffen die Bildung zweier Azogruppen zu bewirken, gelang es LADENBURG, einige Verbindungen herzustellen, welche sich von einem Molekül

Benzol durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome ableiten lassen. (S. Azomonophenylen.)

Die erst in neuester Zeit näher untersuchten sogen. Dis- oder Tetrazoverbindungen, welche im Molekül drei Kohlenwasserstoffreste durch zwei $-N=N-$ Gruppen verbunden enthalten, können auf zweierlei Weise dargestellt werden.

Analog der Bildung des Oxyazobenzols (Phenol-Azo-Benzol) aus Diazobenzol und Phenol erhielt P. GRIESS aus Diazobenzol und Phenol-Azo-Benzol einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5N=NC_6H_4(OH)N=NC_6H_5$. CARO überführte dagegen Amidoazobenzol in Diazo-Azobenzol und combinirte diese Diazoverbindung mit Phenol zu dem Disazokörper $C_6H_5N=C_6H_4N=NC_6H_4(OH)$. Aus der Bildungsweise und den Reactionen dieser neuen Verbindungen, welche als Vertreter höchst zahlreicher und als Farbstoffe wichtiger Körperklassen zu gelten haben, ergiebt sich, dass die nach den beiden Methoden dargestellten Körper mit einander isomer sind.

Azooxyverbindungen. Bei der Reduction der Nitroverbindungen zu Azokörpern erhält man häufig ein Zwischenproduct, welches aus 2 Molekülen des Nitrokörpers durch Austritt von 3 Atomen Sauerstoff entstanden ist; das im Molekül bleibende Sauerstoffatom steht mit den beiden Stickstoffatomen in Verbindung, die unter sich daher nur mit einer Valenz gebunden sind. Die so gebildeten Körper hat man Azoxyverbindungen genannt und ihnen die Constitution

$$\begin{array}{c} R'N - NR' \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

(R' = einwerthiges Kohlenwasserstoffradical) zugesprochen. Sie gleichen in ihren Eigenschaften und Reactionen in hohem Grade den eigentlichen Azokörpern und gehen durch Reductionsmittel, welche den Sauerstoff wegnehmen, in dieselben über.

Hydrazoverbindungen. Durch die Einwirkung stark reducirender Agentien kann in den Azokörpern die doppelte Bindung der Stickstoffatome zur Hälfte gelöst und durch Wasserstoff gesättigt werden, wobei sog. Hydrazoverbindungen von der Constitution

$$\begin{array}{cc} R'N & - NR' \\ | & | \\ H & H \end{array}$$

entstehen, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie schon durch ganz schwache Oxydationsmittel, oft sogar durch den Einfluss des Luftsauerstoffs ihren additionellen Wasserstoff verlieren und in die entsprechende Azoverbindung zurückverwandelt werden. Durch Berührung mit Säuren werden die indifferenten Hydrazokörper in der Regel in Basen übergeführt, indem sie sich in Diamidoverbindungen des Diphenyls oder seiner Homologen umlagern:

$$\begin{array}{c} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{array}$$

Hydrazobenzol — Diamidodiphenyl.

Die Einwirkung von Reagentien auf Azokörper kann im Allgemeinen auf zweierlei Weise erfolgen.

Entweder veranlassen sie Substitutionen in den Kohlenwasserstoffresten und dann verlaufen die Reactionen genau so wie bei den isolirten Kohlenwasserstoffen und die entstehenden Brom-, Nitro-, Sulfo- etc.Produkte zeigen einen den entsprechend substituirten Kohlenwasserstoffen sehr ähnlichen Charakter — oder die Reagentien bewirken eine Aenderung in der Bindung der Stickstoffatome.

Entweder wird die doppelte Bindung in eine einfache verwandelt und die

zwei frei werdenden Valenzen sättigen sich durch an die Stickstoffatome neu angelagerte Atome eines andern Elements, oder die Stickstoffatome werden völlig von einander getrennt und das Molekül des Azokörpers spaltet sich in zwei Moleküle eines substituirten Kohlenwasserstoffs. Diese tiefgreifende Wirkung wird durch energische Hydrirung oder Halogenisirung ausgeübt. Im ersteren Fall treten als Spaltungsprodukte Amidokohlenwasserstoffe auf: $C_6H_5N = NC_6H_5 + 4H = 2C_6H_5NH_2$, im letzteren Fall bei sogen. durchgreifender Chlorirung oder Bromirung bilden sich vollständig chlorirte Kohlenwasserstoffe, insbesondere C_6Cl_6 und C_6Br_6, während der Stickstoff als solcher austritt.

Die Ueberführung der Azokörper durch starke Reductionsmittel z. B. Zinn und Salzsäure in Amine der betreffenden Kohlenwasserstoffe wird ganz allgemein zur Erkennung der Constitution der Azokörper benutzt, da es hierbei in der Regel gelingt, letztere in Componenten von bekannter Constitution zu zerlegen. Erhält man z. B. bei der Reduction eines Dibromazobenzols nur Para-Monobromanilin, so beweist dies, dass der Azokörper symmetrisch constituirt ist und die Bromatome sich dem Stickstoff gegenüber in der Parastellung befinden.

Bezüglich derjenigen Reactionen, bei welchen eine Substitution in den Kohlenwasserstoffresten des Azokörpers stattfindet, ist noch hervorzuheben, dass die Anzahl der bei Ersatz von zwei oder mehr Atomen Wasserstoff durch andere Atome oder Radicale entstehenden Isomeren eine weit grössere ist als bei den entsprechend substituirten Kohlenwasserstoffen. Befinden sich z. B. zwei Nitrogruppen im Molekül des Azobenzols, so können beide in demselben Benzolrest stehen oder jeder Benzolrest enthält eine Nitrogruppe.

In beiden Fällen sind wieder weitere Isomerien möglich, je nachdem die Nitrogruppen unter sich, sowie gegen den Stickstoff der Azogruppe in die Ortho- Meta- oder Parastelle getreten sind. Sind in dem Azokörper bereits andere Wasserstoffatome durch Chlor, Hydroxyl etc. substituirt, so entstehen noch weitere Isomerien bei dem Eintritt einer Nitrogruppe u. s. f. Die Constitution der betreffenden Producte lässt sich in den meisten Fällen durch Spaltung des Azokörpers mittelst Zinn und Salzsäure ermitteln.

Die Nomenclatur ist bei den Azoverbindungen vielfach eine verworrene; für dieselben Verbindungen werden oft sehr verschiedene Namen gebraucht, die ihrer Complicirtheit wegen mitunter schwer verständlich sind oder gar Missverständnisse und Verwechslung mit Diazoverbindungen hervorrufen. Im Nachfolgenden werden für die komplicirteren und sofern nöthig auch für die unsymmetrisch substituirten Azokörper die Namen in der Art gewählt, dass das Wort — Azo — dieselbe Stelle zwischen den Namen der Kohlenwasserstoffe einnimmt, welche der $-N = N-$ Gruppe in der Formel zukommt (4).

Azoverbindungen der Fettreihe.

Erst in neuester Zeit wurde eine nur Radicale der Fettreihe enthaltende Azoverbindung entdeckt. Nitromethan und seine Homologen liefern bei der Reduction sofort Amine, aber durch Behandlung von Aethylnitrolsäure $CH_3 \cdot C{<}^{NO_2}_{N \cdot OH}$, mit Natriumamalgam erhielten VICT. MEYER und CONSTAM (5) einen Körper, der allen Reactionen nach wohl als ein symmetrisches Dinitroso-Azoaethan, ${}^{CH_3}_{NO}CHN = NCH^{CH_3}_{NO}$, anzusehen ist. Wegen seiner Eigenschaft mit Alkalien orangegelbe Salze zu bilden, wurde diese Verbindung Aethylazaurolsäure genannt. Auch eine Propylazaurolsäure wurde auf analoge Weise dargestellt.

Gemischte Azoverbindungen,

bei welchen die Kohlenwasserstoffreste zum Theil der Fettreihe, zum Theil der aromatischen Reihe angehören, hat VICT. MEYER (6) mit seinen Mitarbeitern durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf die Natriumverbindungen der Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe dargestellt.

Benzol-Azo-Nitromethan (Azonitromethylphenyl) $C_6H_5N = NCH_2 \cdot NO_2$ scheidet sich als ein bald zu rothen, atlasglänzenden Nadeln erstarrendes Oel aus, wenn stark verdünnte Lösungen von Natriumnitromethan und Diazobenzolnitrat vermischt werden. Der Process verläuft nach der Gleichung $CH_2NaNO_2 + C_6H_5N_2NO_3 = C_6H_5N = NCH_2NO_2 + NaNO_3$. Zur Reinigung des Körpers löst man ihn in verdünnter Alkalilauge, fällt durch eine Säure und krystallisirt aus Alkohol. Die Krystalle sind prismatisch; sie schmelzen unter Zersetzung bei 153° und verpuffen bei stärkerem Erhitzen. In Wasser ist der Körper unlöslich, wird aber von Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit blauvioletter Farbe; bei Wasserzusatz wird sie unverändert wieder ausgefällt. Den Alkalien gegenüber tritt das Benzol-Azo-Nitromethan als starke Säure auf — eine Eigenschaft, welche die höheren gleichfalls nitrirten Homologen des Körpers ebenso zeigen.

Benzol-Azo-Aethan, $C_6H_5N = NC_2H_5$, oder Azophenyläthyl, bildet sich nach FISCHER und EHRHARDT (7) bei der Destillation des Diäthyldiphenyltetrazons, $(C_2H_5)_2N \cdot N = N \cdot N(C_6H_5)_2$, mit Wasserdampf und stellt ein stark riechendes, hellgelbes Oel dar, welches sich direkt mit Jod verbindet und durch Reductionsmittel in Benzol-Hydrazo-Aethan übergeht.

Benzol-Azo-Nitroäthan, $C_6H_5N = NC_2H_4NO_2$ (Azonitroäthylphenyl), wird in analoger Weise wie die correspondirende Methanverbindung aus Diazobenzolnitrat und Natriumnitroäthan dargestellt und bildet gelbe Krystallblättchen, welche bei 136—137° schmelzen. Die Lösung färbt Seide schön goldgelb. Der Körper bildet wohl charakterisirte Salze, welche jedoch auffallenderweise 2 Atome des einwerthigen Metalles enthalten und also, da die Constitution nur ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom erwarten lässt, als basische Salze aufzufassen sind. Durch Fällung einer Lösung von Nitroäthankalium mit conc. Natronlauge wurde indess auch ein normales Benzol-Azo-Nitroäthannatrium erhalten. — Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, diejenigen des Zinks, Platins und Silbers werden dagegen als Niederschläge erhalten, wenn die Lösung des Kaliumsalzes mit den betreffenden Metallsalzlösungen vermischt wird.

Durch Einwirkung von Nitroäthannatrium auf Para-Bromdiazobenzolnitrat wurde Brombenzol-Azo-Nitroäthan, $C_6H_4BrN{=}NC_2H_4NO_2$ erhalten, Meta-Nitrodiazobenzolnitrat liefert Nitrobenzol-Azo-Nitroäthan, Diazotoluol giebt Toluol-Azo-Nitroäthan u. s. f. Wird bei diesen Reactionen das Nitroäthan durch Nitropropan oder Pseudonitropropan ersetzt, so entstehen gleichfalls entsprechende Azokörper. Wendet man statt des Diazobenzols P-Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) an, so bilden sich schöne Farbstoffe, welche aus den Sulfosäuren der nitrirten gemischten Azokörper bestehen (C. KAPPELER).

Azoderivate des Benzols.

Azoxybenzol, $C_6H_5N - NC_6H_5$ (mit O an beiden N: $\diagdown\,O\,\diagup$), nennt man das aus Nitrobenzol bei gelinder Reduction zunächst entstehende Produkt. ZININ (8) erhielt dasselbe bei

Anwendung von alkoholischer Kalilauge als Reductionsmittel, doch ist die Reindarstellung des Azoxybenzols nach diesem Verfahren wegen der gleichzeitig entstehenden harzigen Nebenprodukte mit einiger Mühe verbunden. RASENAK (9) verwandte Natron statt des Kalis und behandelte den nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Chlorwasser. Schliesslich ist das Azoxybenzol mit Benzol zu extrahiren. ALEXEYEW (10) führte die Reduction durch Zusatz von Essigsäure und Natriumamalgam aus, wobei indess die Wirkung leicht zu weit geht, so dass ein Ueberschuss von Amalgam vermieden werden muss. KLINGER wendet Nätriummethylat an zur Reduction des Nitrobenzols (Ber. 15, pag. 865, s. auch MOLTSCHANOWSKY: Ber. 15, pag. 1575; 16, pag. 81 u. KLINGER, Ber. 16, pag. 941). Nach einer ungedruckten Beobachtung des Ref. bildet sich bei der Digestion des Nitrobenzols mit einer zur weitergehenden Reduction ungenügenden Menge an Zinkstaub und verdünnter wässriger Natronlauge oder wässrigem Ammoniak ebenfalls Azoxybenzol, welches von unverändertem Nitrobenzol durch Destillation mit Wasserdampf befreit werden kann und einen hohen Grad von Reinheit besitzt. — Auch aus salzsaurem Anilin kann durch Kaliumpermangat Azoxybenzol erzeugt werden [GLASER (11)], und Azobenzol lässt sich beim Erhitzen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig auf 150° zu Azoxybenzol oxydiren [PETRIEW (12)], doch sind diese Bildungsweisen nicht zur Gewinnung des Körpers geeignet.

Azoxybenzol bildet hellgelbe Krystallnadeln, welche bei 36° schmelzen. Die Niedrigkeit des Schmelzpunkts bewirkt, dass sich das Azoxybenzol aus seiner alkoholischen Lösung meist zunächst als Oel ausscheidet, welches erst nach einiger Zeit erstarrt. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien verhält sich das Azoxybenzol indifferent und selbst Chlor vermag es nicht anzugreifen, dagegen geht es durch nascirenden Wasserstoff leicht in Azobenzol über. Dasselbe Produkt entsteht neben Anilin bei trockner Destillation des Azoxybenzols für sich oder mit Eisenfeile. Salpetersäure erzeugt Nitroprodukte, concentrirte Schwefelsäure löst den Körper, bildet aber nicht, wie zu erwarten wäre, eine Sulfosäure, denn Wasser fällt aus jener Lösung neben unverändertem Azoxybenzol das damit isomere Oxyazobenzol oder Phenol-Azo-Benzol, $C_6H_4 \cdot OH \cdot N = NC_6H_5$, welches als ein Phenol in Alkalien löslich ist und folglich mit Hülfe von Natronlauge vom Azoxybenzol getrennt werden kann (13). Bei weiterer Einwirkung conc. oder rauchender Schwefelsäure werden Oxyazobenzolsulfosäuren gebildet.

Substitutionsprodukte des Azoxybenzols. Haloidderivate (14).

Da die Halogene Chlor und Jod auf Azoxybenzol ohne Wirkung sind, so können Substitutionsprodukte nur dadurch erhalten werden, dass man die substituirenden Atome bereits in das zur Azoverbindung zu reducirende Nitrobenzol einführt. Durch Erwärmen von Monochlor-, Monobrom- und Monojod-nitrobenzol (Para- und Meta-) mit alkoholischer Kalilauge lassen sich symmetrisch substituirte Dichlor-, resp. Dibrom- und Dijodazoxybenzole erhalten, welche alle eine gelbliche Farbe besitzen. Monosubstitutionsprodukte können auf diesem Wege natürlich nicht erhalten werden.

Para-Dichlorazoxybenzol, $C_6H_4\overset{4}{Cl}\overset{1}{N} - \overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{Cl}$ (beide N an O gebunden: $\diagdown O \diagup$). Blassgelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 155—156°.

Meta-Dichlorazoxybenzol. Schmp. 97°.

P-Dibromazoxybenzol. Schmp. 172°.

Meta-Dibromazoxybenzol. Schmp. 111—111,5°.

P-Dijodazoxybenzol. Schmp. 199°.

Tetrachlorazoxybenzol, $C_6H_3Cl_2N — NC_6H_3Cl_2$ (mit O an beiden N). Aus Dichlornitrobenzol und alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Schmp. 141,5°.

Nitrokörper (15). Azoxybenzol liefert beim Auflösen in concentrirter Salpetersäure zwei isomere Mononitroazoxybenzole, welche sich durch die Schmelzpunkte (153° und 49°), sowie durch die verschiedene Löslichkeit in Alkohol unterscheiden.

Dem leichter schmelzbaren und löslichen Körper hat man den Namen Isonitroazoxybenzol gegeben.

Trinitroazoxybenzol bildet sich bei Behandlung des Azoxybenzols mit einem Gemisch von höchst concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure oder beim Kochen von Azobenzol mit sehr conc. Salpetersäure. Gelbe, bei 152° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und Aether schwer löslich sind und aus Salpetersäure oder Benzol leichter krystallisirt erhalten werden.

Tetranitroazoxybenzol. Durch Eintragen von Diphenylsulfoharnstoff in rauchende Salpetersäure und Fällen mit Wasser darzustellen. Gelbe, in Alkohol schwer lösliche Krystalle.

Nitro-p-Dichlorazoxybenzol. Weissliche, verfilzte Nadeln. Schmp. 134°.

Oxy- und Dioxytrinitroazoxybenzol, $C_{12}H_6(OH)(NO_2)_3N_2O$ und $C_{12}H_5(OH)_2(NO_2)_3N_2O$. Durch Oxydation von Nitroazoxybenzol mit in Eisessig gelöster Chromsäure bei 180° darstellbar.

Amidoderivate (16). Amidoazoxybenzol, $C_6H_4NH_2N — NC_6H_5$ (mit O an beiden N), wird durch Reduction des schwer löslichen Nitroazoxybenzols mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten und ist eine bei 138,5° schmelzende, in rhombischen Tafeln krystallisirende Base. Gleichzeitig bildet sich auch durch Wegnahme des letzten Sauerstoffatoms Amidoazobenzol. Man trennt die Chlorhydrate der Basen durch Alkohol, in welchem dasjenige des Azoxykörpers leichter löslich ist, als andere Salze.

Tetramethyldiamidoazoxybenzol, $C_6H_4N(CH_3)_2N — NC_6H_4N(CH_3)_2$ (mit O an beiden N), ist bei Behandlung von Nitrosodimethylanilin mit warmer alkoholischer Kalilauge erhalten worden. Zweisäurige Base.

Azobenzol, $C_6H_5N = NC_6H_5$.

Wie erwähnt, entdeckte Mitscherlich diesen Körper als ersten Repräsentanten der Azoverbindungen, ohne die chemische Constitution desselben sofort zu erkennen.

Azobenzol (17) entsteht durch Reduction des in wasserhaltigem Aether gelösten Nitrobenzols mittelst Natriumamalgam, wobei das zunächst gebildete Azoxybenzol weiter reducirt wird; ferner bei trockner Destillation von Azoxybenzol (am besten mit Eisenfeile) oder Hydrazobenzol (neben Anilin). Aus salzsaurem Anilin entsteht es bei Einwirkung von Kaliumpermanganat oder Chlorkalk und aus essigsaurem Anilin kann es einer interessanten Reaction zu Folge mittelst Nitrosobenzol erhalten werden: $C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO = H_2O + C_6H_5N = NC_6H_5$. Parabromanilin liefert in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt ebenfalls

Azobenzol, doch scheint zunächst Hydrazobenzol gebildet zu werden, welches sich an der Luft zu Azobenzol oxydirt.

Als Darstellungsmethode ist die Reduction des Nitrobenzols mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge zu empfehlen. Die Mischung erhitzt sich von selbst nach einiger Zeit und nimmt eine braune Farbe an. Nach dem Erkalten wird der wässrige Theil abfiltrirt und der auf dem Filter befindliche Rückstand mit Alkohol extrahirt. Sind die aus der Lösung zu erhaltenden rothen Krystalle des Azobenzols in Folge zu weit gegangener Reaction mit weissen Nadeln von Hydrazobenzol vermischt, so leitet man während einigen Minuten Chlorgas in die alkoholische Lösung.

Azobenzol krystallisirt in bräunlichrothen Blättern oder Nadeln des rhombischen Systems (JEREMEJEW und ALEXEJEW, Russ phys. chem. Gesellsch. 1882, pag. 198), deren Schmp. bei 68° liegt (GRIESS); bei 293° verdampft es unzersetzt. Wird Azobenzol rasch erhitzt, so findet Zersetzung statt, in Folge deren Anilin, Diphenyl etc. entstehen, bei plötzlichem starkem Erhitzen auf dem Platinblech tritt schwache Verpuffung ein. In Wasser ist das Azobenzol unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Aus der Benzollösung scheidet sich beim Verdunsten die Verbindung $C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_6H_6$ in rhombischen Prismen ab. — Chlor wirkt nicht auf Azobenzol, Brom bildet dagegen sowohl Substitutions- wie Additionsprodukte. Salpetersäure wirkt nitrirend, rauchende Schwefelsäure sulfirend auf dasselbe ein und eine Lösung von Chromsäure in Eisessig oxydirt es bei 150° zu Azoxybenzol.

Substitutionsprodukte des Azobenzols.

1. Haloidderivate. Para-Dichlorazobenzol ist durch Destillation von P-Monochlornitrobenzol mit alkoholischem Kali erhalten worden und bildet röthlich gelbe Nadeln, die bei 184° schmelzen.

P-Dibromazobenzol (Schmp. 205°) kann analog dargestellt werden, bildet sich aber auch bei direkter Einwirkung von Brom auf Azobenzol.

Metadibromazobenzol (Schmp. 125°), Meta- und Paradijodazobenzol (Schmp. 150° resp. 237°) wurden dagegen durch Oxydation der betreffend substituirten Hydrazobenzole mit Eisenchlorid erhalten.

Tetrabromazobenzol, $C_6H_3Br_2N = NC_6H_3Br_2$, bildet sich beim Erhitzen einer alkoholischen Azobenzollösung mit Brom. Schmp. 320°.

2. Nitroderivate (18). Concentrirte Salpetersäure erzeugt mit Azobenzol je nach der Stärke der Säure und der Dauer des Erhitzens Mono-, Di- oder Trinitroazobenzol. Im letzteren Fall entsteht durch gleichzeitige Oxydation auch Trinitroazoxybenzol.

Nitroazobenzol, $C_{12}H_9(NO_2)N_2$, und Dinitroazobenzol, orangegelbe Nadeln.

Trinitroazobenzol aus Trinitrohydrazobenzol und Quecksilberoxyd. Dunkelrothe Prismen vom Schmp. 142°. Ein Isomeres aus Azobenzol und Salpetersäure bildet gelbe, bei 112° schmelzende Blättchen.

3. Amidoderivate (19). Amidoazobenzol, $C_6H_5N = NC_6H_4NH_2$, entsteht durch Reduction von Nitroazo- oder Nitroazoxybenzol mit alkoholischem Schwefelammonium, sowie durch Einwirkung dampfförmigen Broms auf Anilin. Weit wichtiger ist jedoch seine Bildung aus Diazoamidobenzol durch Umlagerung: $C_6H_5N = NNHC_6H_5 = C_6H_5N = NC_6H_4NH_2$.

Diazoamidobenzol (Diazobenzolanilid) geht bei mehrtägigem Stehen seiner

alkoholischen Lösung mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an salzsaurem Anilin in das isomere Amidoazobenzol über. Dieser Vorgang lässt sich durch die Annahme erklären, es wirke zunächst ein Molekül Anilin auf den Diazokörper ein, wobei die Gruppe NHC_6H_5 unter Aufnahme von einem Atom H aus dem Benzolrest des Anilin abgespalten wird und dabei wiederum Anilin bildet, während der Rest $C_6H_4NH_2$ an die Stelle der NHC_6H_5 Gruppe im Diazoamidobenzol tritt: $C_6H_5N=NNHC_6H_5 + C_6H_4 \cdot H \cdot NH_2 = C_6H_5N=NC_6H_4 \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_5$.

Zur Darstellung des Amidoazobenzols ist jedoch die vorhergehende Isolirung des Diazoamidobenzols nicht erforderlich, es genügt, die zur Bildung desselben nötigen Reagentien — Anilin und salpetrige Säure — bei Gegenwart überschüssigen Anilins einige Zeit der Digestion zu überlassen. Man leitet z. B. gasförmiges Salpetrigsäureanhydrid in eine warme alkoholische Anilinlösung, bis die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe angenommen hat und lässt dann digeriren oder man mischt 2 Thle. salzsaures Anilin langsam mit 1 Thl. in Wasser gelöstem Natriumnitrit ohne die Temperatur über 60° steigen zu lassen, worauf das Gemisch mehrere Tage stehen bleibt, bis sich das Reactionsproduct in concentrirter warmer Salzsäure fast völlig lösst. Das überschüssige Anilin wird durch Zusatz von etwas Wasser zur viel überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung der Chlorhydrate entfernt. Das salzsaure Amidoazobenzol scheidet sich in metallisch schimmernden, fast schwarzen Nädelchen aus, während das Anilin gelöst bleibt.

Das aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak abgeschiedene Amidoazobenzol bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe Nadeln, die bei 127,5° schmelzen und sich sublimiren lassen. Die Amidogruppe nimmt der Azogruppe gegenüber die Parastelle ein, denn bei der Reduction des Amidoazobenzols durch Zinn und Salzsäure entsteht Para-Phenylendiamin und Anilin. — Die Base ist einsäurig und vermag Säuren nur mit sehr geringer Kraft festzuhalten, so dass die Salze beim Kochen ihrer wässrigen Lösung alle Säure verlieren. Die Salze sind in Wasser schwer löslich und geben rothe, bei Gegenwart überschüssiger Säure besonders lebhaft gefärbte Lösungen.

Früher fand die saure Lösung des Chlorhydrats, jedoch nur vorübergehend, Anwendung in der Färberei, da sie schön roth färbt. Doch die Unechtheit der Farbe, welche schon durch Berührung mit Wasser in Gelb übergeht, sowie die leichte Flüchtigkeit der Base beim Dämpfen der gefärbten Stoffe verhinderte die weitere Benutzung. Durch Einführung einer Sulfogruppe in das Molekül des Amidoazobenzols werden diese Nachtheile beseitigt, so dass ein werthvoller Farbstoff entsteht (Säuregelb).

Amidoazobenzolsulfosäure kann nach GRÄSSLER sowohl durch Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem Amidoazobenzol mit 3—5 Thln. stark rauchender Schwefelsäure erhalten werden, als auch durch Digestion von Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) mit Anilin. Die Amidoazobenzolsulfosäure wird mit Kochsalz ausgefällt und unter dem Namen »Säuregelb« in den Handel gebracht. Beim Färben aus schwach saurem Bad giebt sie schöne kanariengelbe Töne.

Amidoazobenzol liefert beim Erhitzen mit Alkohol und salzsaurem Anilin auf 160° eine Base, das sogen. Azodiphenylblau, $C_{18}H_{15}N_3$. Dasselbe entsteht auch aus salzsaurem Anilin nnd Nitrobenzol oder Anilin und Azoxybenzol. Es gehört zur Klasse der Induline (s. Farbstoffe).

Substitutionsproducte des Amidoazobenzols werden durch die fruchtbare Reaction zwischen Diazokörpern und Aminen erzeugt. Wird z. B. Diazobenzollösung oder Diazobenzolsulfosäure mit Mono- oder Dimethylanilin oder mit

Diphenylamin zusammengebracht, so entstehen durch directe Vereinigung gelbe Farbstoffe, welche als Amidoazobenzol aufzufassen sind, in welchem der Wasserstoff der Amidogruppe durch CH_3 resp. C_6H_5 ersetzt ist. — Das Kaliumsalz der aus Diazobenzolsulfosäure und Diphenylamin entstehenden Verbindung, $C_6H_4(SO_3H)N=NC_6H_4NHC_6H_5$, löst sich in Wasser mit gelber Farbe, welche jedoch bei Zusatz von Mineralsäuren in Roth übergeht, während Essigsäure und andere schwache organische Säuren diese auf der Abscheidung der Sulfosäure beruhende Farbenänderung nicht herbeiführen. Alkalien stellen die gelbe Farbe wieder her. Diese Eigenschaft des »Tropaeolin OO« genannten Farbstoffs macht ihn als Indicator beim Titriren und zum Unterscheiden von freien Mineralsäuren neben organischen Säuren geeignet.

Diamidoazobenzol, Chrysoïdin, $C_6H_5N=NC_6H_3(NH_2)_2$, ein orangerother Farbstoff, bildet sich aus Diazobenzolsalzlösung und Meta-Phenylendiamin. Die Base stellt gelbe Nadeln vom Schmp. 117,5° dar. Mit 1 Mol. Säure bildet sie beständige, mit gelber Farbe in Wasser lösliche Salze; auf Zusatz überschüssiger Säure färbt sich die Flüssigkeit carminroth.

Triamidoazobenzol, Phenylenbraun, $C_6H_4NH_2N=NC_6H_3(NH_2)_2$ (?), entsteht durch Diazotirung von 1 Mol. Meta-Phenylendiamin und Zufügen eines weiteren Moleküls Phenylendiamin. Die Base ist zweisäurig und bildet bei 137° schmelzende braungelbe Blättchen. — Da der Eintritt der braunen Färbung schon beim Zusammentreffen von höchst geringen Spuren salpetriger Säure mit Phenylendiamin zu beobachten ist, so hat Griess das letztere als äusserst empfindliches Reagens auf salpetrige Säure empfohlen.

Sulfoderivate des Azobenzol (20).

Azobenzolmonosulfosäure, $C_6H_5N=NC_6H_4SO_3H$, wurde von Griess durch Erwärmen von Azobenzol mit der 5fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 130° erhalten. Wenn sich eine Probe der Flüssigkeit in viel heissem Wasser klar löst, wird die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen kalten Wassers gefällt. Die Sulfosäure scheidet sich in rothen Kryställchen ab.

Die Azobenzolsulfosäure zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze aus. Sie liefert durch Reduction Sulfanilsäure.

Azobenzoldisulfosäure. Beim Erhitzen von Azobenzol mit Pyroschwefelsäure auf 160° gelingt es zwei Sulfogruppen in das Molekül einzuführen. Es entstehen gleichzeitig 3 isomere Säuren. Symmetrische Azobenzoldisulfosäuren, $C_6H_4(SO_3H)N=NC_6H_4(SO_3H)$, lassen sich durch Reduction der Nitrobenzolsulfosäuren mittelst Natriumamalgam, Eisenhydroxydul oder Zinnchlorür darstellen. Sie gehen bei Einwirkung reducirender Körper in Hydrazobenzoldisulfosäuren (Benzidindisulfosäuren?) über.

Oxyazobenzole.

Wird das Kaliumsalz der Azobenzolmonosulfosäure mit dem doppelten Gewicht Aetzkali geschmolzen, so tritt nach Griess OH an die Stelle der Sulfogruppe und beim Ansäuren der in Wasser gelösten Schmelze scheidet sich

Oxyazobenzol (21), Benzol-Azo-Phenol, $C_6H_5N=NC_6H_4\cdot OH$, als braungelber Niederschlag aus, welcher durch Erhitzen seiner ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle, Ausfällung mit Salzsäure und Umkrystallisirung aus Alkohol rein zu erhalten ist. Gelbe, bei 151° schmelzende, warzenförmig aggregirte, prismatische Kryställchen.

Dasselbe Oxyazobenzol erhielt Griess, welcher den Körper Phenoldiazo-

benzol nannte, durch Einwirkung von Baryumcarbonat auf gelöstes Diazobenzolnitrat. KIMMICH gewann die Verbindung aus Nitrosophenol und essigsaurem Anilin. Diese Bildungsweise lässt sich durch die Gleichung,

$$C_6H_4{}^{OH}_{NO} + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_6H_5N = NC_6H_4 \cdot OH,$$

erklären, obwohl noch andere Producte gleichzeitig entstehen.

Dass Oxyazobenzol aus Azoxybenzol durch Auflösen in conc. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser erhalten wird, ist bereits bei Azoxybenzol erwähnt worden.

Die bequemste Darstellungsmethode des Oxyazobenzols wird jedoch auf die von KEKULÉ und HIDEGH beobachtete für die Farbenchemie so folgenreiche Reaction zwischen Diazobenzolnitrat und Phenolkalium oder -natrium begründet. Die im äquivalenten Verhältniss gemischten, stark verdünnten Lösungen scheiden nach einiger Zeit das Oxyazobenzol als harzigen braunen Niederschlag aus, welcher in der bereits erwähnten Weise gereinigt wird.

MAZZARA empfahl 30 Grm. Kaliumnitrit in 4 Liter Wasser zu lösen und 20 Grm. Anilinnitrat nebst 20 Grm. Phenol in 2 Liter Wasser gelöst zuzufügen. Nach 24stündigem Stehen wird das Oxyazobenzol abfiltrirt.

Das Oxyazobenzol ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Alkalilaugen und Ammoniak lösen es leicht. Mit Ersteren bildet das Oxyazobenzol bestimmte Salze, deren Lösung mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, die Silberverbindung bildet. Das Oxyazobenzol zeigt also ganz den Charakter eines Phenols, was mit der Bildungsweise aus Azobenzolsulfosäure übereinstimmt. Die Hydroxylgruppe befindet sich der Azogruppe gegenüber in der Parastellung, wie die Bildung aus Para-Nitrosophenol und Anilin beweist. — Das Oxyazobenzol ist selbst ein gelbrother Farbstoff, praktische Anwendung fand aber ihrer Löslichkeit wegen nur die mit rauchender Schwefelsäure daraus darstellbare Sulfosäure, deren Natriumsalz den Namen Tropaeolin führt. Dieselbe Sulfosäure wird auch direct durch Zusammenbringen von Para-Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) mit Phenol erhalten (GRIESS) und diese Reaction beweist für jene Oxyazobenzolsulfosäure die Constitution als Phenol-p-Azo-p-Benzolsulfosäure, $C_6H_4(O\overset{4}{H})\overset{1}{N} = \overset{1}{N}C_6H_4(SO_{\overset{4}{3}}H)$. (S. auch WILSING, Ber. 16, pag. 239.)

Wendet man statt P-Diazobenzolsulfosäure Meta-Diazobenzolsulfosäure an oder Hydroxyl-, Nitro-, Brom- etc. Derivate des Diazobenzols, so entstehen Oxyazobenzole, in welchen der Phenolrest unverändert, der Benzolrest aber hydroxylirt, sulfirt, nitrirt, bromirt etc. erscheint. Wird dagegen das Phenol durch Nitrophenol, Phenolsulfosäure u. s. f. ersetzt, so entstehen neue Körperklassen, welche als Oxyazobenzol oder Phenol-Azo-Benzol aufzufassen sind, dessen Phenolrest nitrirt, sulfirt u. s. w. ist.

Durch gleichzeitigen Ersatz des Phenols und des Diazobenzols durch Substitutionsprodukte können voraussichtlich sehr zahlreiche Körper erhalten werden, von denen jedoch die wenigsten bis jetzt dargestellt sind. Da ferner dieselben Reactionen bei den höheren Kohlenwasserstoffen erfolgen, das Phenol also auch durch Cresol, Naphtol u. s. f., das Benzol durch Toluol, Xylol, Naphtalin etc. ersetzt werden kann, so eröffnet sich eine unabsehbare Perspective auf die Darstellung neuer Azokörper, von welchen viele gelbe, rothe oder violette Farbstoffe sind. In der That haben jetzt schon mehrere hierhergehörige Verbindungen in der Färberei ausgedehnte Anwendung gefunden.

Azophenetole, $C_6H_4(OC_2H_5)N = NC_6H_4(OC_2H_5)$, sowie Azoxyphenetole,

$C_6H_4(OC_2H_5)N - NC_6H_4(OC_2H_5)$ (mit O verbrückt), entstehen durch Reduction von Nitrophenetolen bei Einwirkung von Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge. Auch diese Verbindungen können weiter in Hydrazokörper umgewandelt werden, welche bei Behandlung mit Säuren eine Umlagerung in Diamidodiphenetole,

$$\begin{matrix} C_6H_3(OC_2H_5)NH_2 \\ | \\ C_6H_3(OC_2H_5)NH_2 \end{matrix}$$

erleiden.

Dioxyazobenzole

leiten sich vom Azobenzol ab durch Substitution von 2 Wasserstoffatomen durch Hydroxylgruppen. Es lassen sich nun verschiedene Isomerien voraussehen, je nachdem beide Hydroxylgruppen in einen Benzolkern eintreten oder eine Hydroxylgruppe von jedem Benzolrest aufgenommen wird; in beiden Fällen bedingt die Stellung der Hydroxylgruppen zu einander resp. zur Azogruppe die Bildung weiterer Isomerien.

Azophenole

oder symmetrische Dioxyazobenzole (23), $C_6H_4 \cdot OHN = NC_6H_4 \cdot OH$, können durch Schmelzen von Nitro- oder Nitrosophenolen mit Aetzkali gewonnen werden. Die Anwendung alkoholischen Kalis oder Zusatz reducirender Stoffe führt nicht zum Ziel. Bei jenem Schmelzprocess wirkt ein Theil des Phenolkörpers selbst als Reductionsmittel, natürlich auf Kosten der Ausbeute. Bei der Zersetzung der Schmelze durch verdünnte Schwefelsäure scheidet sich unreines Azophenol in braunen Flocken aus, aus welchen die Verbindung durch Extraction mit Aether rein gewonnen wird. Ortho- und Paraazophenol sind auf diese Weise aus Ortho- und Paranitrophenol dargestellt worden; Paraazophenol auch aus Paranitrosophenol und durch die typische Reaction zwischen salpetersaurem Diazophenol (aus Para-Amidophenol) und Phenol: $C_6H_4(OH)N_2NO_3 + C_6H_5 \cdot OH = HNO_3 + C_6H_4(OH)N = NC_6H_4(OH)$. Das Para-Azophenol bildet also das erste Glied einer für die Farbenchemie wichtigen umfangreichen Körperklasse, welche durch Einwirkung von Diazophenolen, sowie deren Substitutionsprodukten und Homologen auf Phenole und deren Derivate und Homologe entstehen.

Die Azophenole bilden gelbe resp. bräunliche Krystalle, die in Alkohol und in Alkalien leicht löslich sind. Orthoazophenol schmilzt bei 171°, die Paraverbindung bei 204°.

Unsymmetrische Dioxyazobenzole (24).

Den ersten Repräsentanten dieser Klasse erhielten Baeyer und Jäger durch Vermischen einer verdünnten Diazobenzolnitratlösung mit Resorcin und überschüssiger Kalilauge. Nach Typke bilden sich hierbei gleichzeitig zwei isomere Dioxyazobenzole, welche sich durch verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Ohne Zweifel sind beide Verbindungen nach der Formel $C_6H_5N = NC_6H_3(OH)_2$ zusammengesetzt und somit als Benzol-Azo-Resorcin zu bezeichnen. Die Verschiedenheit der Isomeren ist nur durch die Stellung der Hydroxylgruppen zur Azogruppe bedingt. Wird bei jener Reaction das Diazobenzol durch Para- oder Metadiazobenzolsulfosäure ersetzt, so entstehen Sulfosäuren des Azokörpers, welche die Sulfogruppe im Benzolrest haben, und als Benzolsulfosäure-Azo-Resorcin, $C_6H_4(SO_3H)N = NC_6H_3(OH)_2$, zu bezeichnen sind.

Trioxyazobenzole (25) können durch Combination von Diazobenzol mit Phloroglucin oder Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$, erhalten werden.

Zwei isomere unsymmetrische Tetraoxyazobenzole (26), $C_6H_4(OH)N = NC_6H_2(OH)_3$, Phenol-Azo-Phloroglucine, erhielten WESELSKY und BENEDICT aus salpetersaurem Diazophenol und Phloroglucin.

In neuerer Zeit sind auch mehrerere Fälle bekannt geworden, bei welchen entgegen der seitherigen Ansicht Diazoverbindungen sich mit solchen Phenolen und Amidokörpern vereinigen, in denen die Parastelle schon anderweit substituirt ist. So gelang es NÖLTING u. WITT (Chemiker-Ztg. 1882, pag. 1330) Diazotoluol mit Paratoluidin zu combiniren, R. MEYER u. KREIS (Ber. 16, pag. 1329) erhielten aus p-Diazobenzolsulfosäure und p-Nitrophenol einen Azokörper, so dass die frühere Angabe MAZZARA's (Ber. 12, pag. 2367) aus Diazobenzol und p-Kressol einen Farbstoff erhalten zu haben, nicht mehr unwahrscheinlich klingt.

Complicirte Azo-Körper. Dis- oder Tetrazoverbindungen.

So wie sich Diazobenzol mit Phenol zu Benzol-Azo-Phenol (Oxyazobenzol) vereinigt, so lässt sich letzterer Körper, der auch ein Phenol ist, weiter mit Diazobenzol combiniren zu der dem Oxyazobenzol sehr ähnlichen Verbindung $C_6H_5N = NC_6H_3(OH)N = NC_6H_5$. GRIESS (27), der Entdecker dieses Körpers, nannte ihn Phenobidiazobenzol, doch da die sehr stabile Verbindung keine Diazoverbindung, sondern ein Azokörper ist und als Phenol aufgefasst werden kann, an welches vermittelst zweier Azogruppen zwei Benzolreste gebunden sind, so ist die Bezeichnung Phenol-disazo-benzol zweckmässiger.

Wird in jener Reaction einmal statt Diazobenzol die entsprechende Toluolverbindung verwendet, so resultirt ein Phenoldisazobenzoltoluol, $C_6H_3(OH){<}{N = NC_6H_5 \atop N = NC_7H_7}$.

Phloroglucin ist eigenthümlicher Weise im Stande, beim Zusammentreffen mit Diazobenzol sofort 2 Moleküle desselben zu binden und sofort Phloroglucindisazobenzol, $C_6H(OH)_3{<}{N = NC_6H_5 \atop N = NC_6H_5}$, zu bilden, doch entsteht zuvor wohl ebenfalls ein einfacher Azokörper.

CARO und SCHRAUBE (28) haben noch eine weitere Klasse hierher gehöriger Körper dargestellt, indem sie, analog der Ueberführung des Anilins in Diazobenzol, das Amidoazobenzol durch Zusatz von salpetriger Säure diazotirten und das entstandene salpetersaure Diazo-Azobenzol, $C_6H_5N = NC_6H_4N = NNO_3$, mit Phenol combinirten, wobei ein Benzoldisazobenzolphenol, $C_6H_4{<}{N = NC_6H_5 \atop N = NC_6H_4 \cdot OH}$, entsteht, welches mit dem GRIESS'schen Phenol-disazo-benzol (s. o.) isomer ist.

Das Diazo-Azobenzol kann gerade wie Diazobenzol auch wieder mit Anilin einen Amidoazokörper erzeugen, welcher seinerseits durch salpetrige Säure diazotirt werden kann, so dass auf solche Weise sich sehr complicirte Azoketten aufbauen lassen. Bis jetzt besitzen wir jedoch noch keine nähere Kenntniss der auf die angegebene Weise dargestellten Verbindungen.

In neuerer Zeit hat O. WALLACH (Ber. 15, pag. 22) bei weiteren Untersuchungen über complicirte Azokörper gefunden, dass die zweiatomigen Phenole, z. B. Resorcin und Orcin sehr leicht mit zwei gleichen oder verschiedenartigen Diazoresten verbunden werden können. So gab ihm Benzol-azo-Resorcin in alkalischer Lösung mit Diazobenzolchlorid zusammengebracht einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_2(OH)_2{<}{N = NC_6H_5 \atop N = NC_6H_5}$, welcher aus Chloroform

in braunrothen Nadeln krystallisirte, aber ein Gemenge zweier noch nicht scharf isolirter Körper war. Ebenso entstanden bei der Combination von Diazo-Azobenzol (diazotirtem Amidoazobenzol) mit Resorcin gleichzeitig mehrere nicht näher untersuchte Verbindungen, von welchen wie bei den ersterwähnten Verbindungen die schwerer lösliche sich mit blauer Farbe, die leicht lösliche mit rother Farbe in Schwefelsäure auflöste. Aehnliche Körper wurden aus Resorcin-azo-p-toluol und Diazobenzolchlorid erhalten, ferner aus Resorcin-azo-naphtalin und Diazobenzolchlorid. Auch Xylol-azo-Resorcin wurde dargestellt. Bei Anwendung von diazotirter Sulfanilsäure statt des Diazobenzols entstehen rothe und rothbraune Farbstoffe, welche der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfarben patentirt wurden. Aehnliche Verbindungen basischer Natur beschrieb P. GRIESS (Ber. 16, pag. 2028). Aus salpetersaurem Diazobenzol und Chrysoïdin bildet sich die Base Phenylendiamin-disazo-benzol $C_6H_2(NH)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N = C_6H_5}{\diagdown N = C_6H_5}$, welche aus heissem Chloroform krystallisirt in dunkelrothen Nadeln erhalten wird. Analog entsteht aus Toluol-azo-Phenylendiamin und Diazobenzolnitratlösung Phenylendiamin-disazo-benzoltoluol und zwar bilden sich gleichzeitig zwei isomere Verbindungen. Wird andererseits Benzol-Azo-Phenylendiamin (gewöhnliches Chrysoïdin) mit Diazotoluol combinirt, so entsteht in geringer Menge eine identische Verbindung, die Hauptprodukte beider Reactionen sind aber isomer. In ähnlicher Weise hat GRIESS auch Disazoverbindungen hergestellt, welche ausser dem Phenylendiaminrest noch Naphtalin-, Benzolsulfosäure-, Benzoësäure- etc. reste enthalten. GRIESS beschrieb weiter die aus Diazoazobenzol und Phenylendiamin oder Toluylendiamin erhaltenen Verbindungen z. B. Benzol-disazo-benzoltoluylendiamin $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N=NC_6H_5}{\diagdown N=NC_7H_5(NH_2)_2}$ und deren Sulfoderivate, welche mit Hülfe von Diazoazobenzolsulfosäure gewonnen wurden und braunrothe Farbstoffe sind.

Auch Verbindungen mit drei Azogruppen, z. B. Chrysoïdin-disazo-benzol

$$\begin{array}{l} NC_6H_4\cdot N = NC_6H_5 \\ \| \\ NC_6H_2(NH_2)_2\cdot N = NC_6H_5 \end{array}$$

hat GRIESS dargestellt.

Azobenzolcarbonsäuren.

Carbonsäuren des Azoxybenzols, Azobenzols und Hydrazobenzols sind 4 bekannt und bilden sich durch Reduction von nitrirten Carbonsäuren des Benzols und seiner Derivate.

Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoësäure lieferte bei Behandlung ihrer alkoholischen oder Natriumsalzlösung mit Natriumamalgam

Azoxybenzoësäuren, $C_6H_4(COOH)N - NC_6H_4(COOH)$ (mit O an beiden N), und Azobenzoësäuren*). In allen Fällen wird die gebildete Azosäure durch Salzsäure gefällt. Die Azoxysäuren sind klein krystallisirt, die Azosäuren amorph, die Meta-Azobenzoësäure bildet ein hellgelbes, die Para-Azobenzoësäure (Azodracylsäure) ein fleischfarbenes Pulver. Azobenzoësäure (Para?) wurde von AD. CLAUS (Ber. 15, pag. 2331) auch durch Oxydation von Dibenzylamarin mit verdünnter Salpetersäure bei 180—200° erhalten, neben Benzoë- und Paranitrobenzoësäure. Hydrazobenzoësäuren entstehen aus den Lösungen der azobenzoësauren Alkalisalze durch Kochen mit Eisenvitriollösung und Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure. Die hydrazobenzoësauren Salze absorbiren in wässriger Lösung Sauer-

*) GRIESS, Ber. 7, pag. 1612. CLAUS, Ber. 6, pag. 723; 8, pag. 41.

stoff aus der Luft und gehen in azobenzoësaure Salze über. Beim Kochen mit Salzsäure lagert sich die Hydrazobenzoësäure analog dem Hydrazobenzol in Diamidodiphensäure um.

Gemischte Azokörper, in welchen der Rest der Benzoësäure an Stickstoff gebunden vorkommt, lassen sich analog dem Phenol-Azo-Benzol durch Combination von Diazobenzoësäure mit Phenolen oder deren Sulfosäuren sowie mit Amidokörpern herstellen.

GRIESS*) erhielt auf diesem Wege zahlreiche Derivate, welche z. Th. schöne Farbstoffe sind, so z. B. Benzoësäure-Azo-Resorcin, $C_6H_4(COOH)N = NC_6H_3(OH)_2$; Benzoësäure-Azo-β-Naphtoldisulfosäure. Diazoanissäure, Diazoäthylsalicylsäure und Diazohyppursäure liefern ebenfalls mit Phenolen und ihren Sulfosäuren gefärbte Verbindungen.

Auch Salicylsäure**) kann wie Phenol mit Diazobenzol zu einer Benzol-Azo-Salicylsäure, $C_6H_5N = NC_6H_3\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$, zusammentreten.

Hydrazobenzol, $\underset{H}{C_6H_5N} - \underset{H}{NC_6H_5}$.

Eine charakteristische Eigenschaft des Azobenzols, wie seiner Substitutionsprodukte und höheren Homologen ist die Fähigkeit, bei Gegenwart kräftiger Reductionsmittel oder nascirenden Wasserstoffs noch 2 Atome Wasserstoff zu binden, wobei die doppelte Bindung der Stickstoffatome zur einfachen wird. Die neu entstandenen sogen. Hydrazokörper zeigen jedoch grosse Neigung, den angelagerten Wasserstoff wieder abzugeben. — Während Azobenzol und seine Substitutionsprodukte und Homologen gefärbte Körper sind, zeichnen sich die zugehörigen Hydrazoverbindungen durch Farblosigkeit aus. Diess giebt auch das Mittel an die Hand, die Vollendung der Hydrirung zu erkennen.

Als Agens dient in alkalischer Flüssigkeit sich entwickelnder Wasserstoff, also Natriumamalgam, oder Zinkstaub und Natronlauge, sowie alkoholische Lösung von Ammoniumsulfid.

Am bequemsten löst man Azobenzol in alkoholischem Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein bis zum Verschwinden der rothen Farbe (29). Aus der vom niederfallenden Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit wird das Hydrazobenzol durch Wasser in weissen Flocken ausgefällt und bei möglichst abgehaltener Luft aus Alkohol umkrystallisirt. — Nach ALEXEYEW kocht man die alkoholische Lösung des Azobenzols mit Zinkstaub bis zur Entfärbung und fällt dann die filtrirte Lösung mit Wasser aus. Auch aus Nitrobenzol lässt sich Hydrazobenzol direkt durch Reduction mit verdünnter wässriger Natronlauge und Zinkstaub darstellen, wobei man die sich selbst erhitzende Flüssigkeit nicht abkühlt. Nach dem Verdünnen wird abfiltrirt und aus dem Rückstand das Hydrazobenzol mit Alkohol ausgezogen.

Hydrazobenzol krystallisirt in weissen Tafeln oder Blättchen, welche bei 131° schmelzen und bei höherer Temperatur in Azobenzol und Anilin zerfallen:

$$2\underset{H}{C_6H_5N} - \underset{H}{NC_6H_5} = C_6H_5N = NC_6H_5 + 2C_6H_5NH_2.$$

Chlor oder oxydirende Stoffe verwandeln das Hydrazobenzol leicht durch

*) GRIESS, Ber. 14, pag. 2032; 10, pag. 527.

**) STEBBINS, Ber. 13, pag. 716.

Entziehung des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs in Azobenzol zurück. Selbst der Sauerstoff der Luft vermag feuchtes oder in Alkohol gelöstes Hydrazobenzol in Azobenzol zu überführen und besonders rasch erfolgt diese Oxydation, wenn eine alkoholische Hydrazobenzollösung mit Thierkohle behandelt wird, in welchem Fall der in der Kohle absorbirte Sauerstoff die Wirkung hervorbringt. — Kräftige Reductionsmittel überführen das Hydrazobenzol durch Zufügung zweier weiterer Wasserstoffatome in Anilin: $\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{C_6H_5N}} - \underset{\mathrm{H}}{\mathrm{NC_6H_5}} + H_2 = 2C_6H_5NH_2$.

Bei Berührung mit verdünnten Mineralsäuren erleidet das Hydrazobenzol eine merkwürdige Umlagerung. An sich nicht basischen Charakters löst sich das Hydrazobenzol in jenen Säuren und liefert gut krystallisirende Salze. Diese sind jedoch Salze des Diamidodiphenyls, $\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$, welches durch Umlagerung aus dem Hydrazobenzol, $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix}$, entstanden ist.

Analoge Reaktion zeigen die meisten Substitutionsprodukte und Homologe des Hydrazobenzols.

Das bei der Behandlung des Hydrazobenzols mit verdünnten Mineralsäuren als Hauptprodukt entstehende Diamidodiphenyl hat die Amidogruppen in der Parastellung zu der die beiden Benzolreste zusammenhaltenden Kohlenstoffbindung und führt gewöhnlich den Namen Benzidin. Gleichzeitig entsteht aber nach SCHULZ (30) noch das isomere Diphenylin (Ortho-Diamidodiphenyl.

Substitutionsprodukte des Hydrazobenzols, in welchen der Benzolrest Veränderungen erlitten hat, sind nur aus entsprechend substituirtem Azobenzol oder Azoxybenzol durch Einwirkung von Reduktionsmitteln zu erhalten, da beim Zusammentreffen des Hydrazobenzols mit den Haloiden, mit Salpetersäure etc. sofort unter Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff Azobenzol entsteht.

Durch Erwärmen substituirten Hydrazobenzols mit verdünnten Mineralsäuren entstehen im Allgemeinen Substitutionsprodukte des Benzidins; war jedoch das Hydrazobenzol in der Parastelle durch Chlor, Brom, Jod substituirt, so findet jene Umlagerung in die Diphenylbase nicht oder nur unter bestimmten Bedingungen statt, dagegen spaltet sich leicht der Hydrazokörper in Substitutionsprodukte des Azobenzols und des Anilins (31). Azokörper, welche der Ortho- oder Metareihe angehören, werden bei der Reduction durch Zinnchlorür in erwärmter alkoholischer Lösung glatt in Diphenylbasen umgewandelt; Azokörper der Parareihe lagern sich am besten um, wenn die gemischten Flüssigkeiten in der Kälte längere Zeit sich selbst überlassen werden. Sind die Azokörper durch Hydroxyl- oder Amidogruppen substituirt, so werden sie nicht in Diphenylbasen verwandelt, sondern an der Bindungstelle der Stickstoffatome gespalten und jede Molekülhälfte geht somit in einen Amidokörper über (G. SCHULTZ, B. Bd. 15, pag. 1539).

Dinitroazobenzol, liefert bei Behandlung mit kaltem alkoholischen Schwefelammonium, das in gelben Nadeln krystallisirende Dinitrohydrazobenzol (32) (Schmp. 220°); in der Siedhitze bildet sich aber Diamidohydrazobenzol oder Diphenin, eine zweisäurige Base. Bei längerer Einwirkung jenes Reduktionsmittels wird das Diphenin schliesslich in Para-Phenylendiamin überführt.

Ein Diacetyl-Hydrazobenzol (33), in welchem die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome des Hydrazobenzols durch die Acetylgruppe ersetzt sind, bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf Hydrazobenzol.

Azophenylen

nannten RASENACK und CLAUS (34) eine bei trockener Destillation azobenzolsulfosaurer Salze und bei der Destillation von azobenzoësaurem Calcium mit Aetzkalk erhaltene Verbindung, welche durch Auflösen in alkoholischem Ammoniak, Einleiten von Schwefelwasserstoff, Krystallisiren und Sublimiren zu reinigen ist und die Formel $C_{12}H_8N_2$ besitzt.

In geringer Menge bildet sich das Azophenylen auch aus Azobenzol, wenn letzteres vorübergehend der Glühhitze ausgesetzt wird.

Hellgelbe Nadeln, die bei 170—171° schmelzen und sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe lösen.

Charakteristisch für das Azophenylen ist seine Fähigkeit, direkt 2 Atome Chlor oder Brom zu addiren und auf diese Weise Verbindungen zu bilden, welche mit den entsprechend substituirten Azobenzolen nicht identisch, sondern isomer sind und leicht die addirten Haloidatome wieder abgeben.

Auch Haloidwasserstoffverbindungen vermag das Azophenylen zu addiren und damit krystallisirbare Verbindungen entsprechend der Formel $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl$ zu bilden.

Derivate eines nicht für sich dargestellten, ebenfalls Azophenylen genannten Körpers, welcher die Formel $C_6H_4N_2$ besitzt und darum wohl Azomonophenylen genannt werden kann, hat LADENBURG (35) untersucht.

Das Amidoazomonophenylen, $C_6H_3NH_2N_2$, entsteht beim Erhitzen einer schwefelsauren Lösung von Ortho-Phenylendiamin mit Kaliumnitrit; ein Nitroamidoazomonophenylen bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrophenylendiamin.

Azoverbindungen des Toluols.

Die hierher gehörenden Verbindungen sind in ihren Eigenschaften den entsprechenden Benzolderivaten sehr ähnlich, nur ist zu beachten, dass in der Toluolreihe je nach der Stellung der Azogruppe zum Methyl verschiedene isomere Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper möglich sind.

Durch Reduction von Para-Nitrotuol (in 6 Thln. Alkohol gelöst) mit 4procentigem Natriumamalgam (22 Thle.) bildet sich sowohl Para-Azoxytoluol (36)

$$C_6H_4(CH_3)N \underset{\diagdown\, O\, \diagup}{—} NC_6H_4(CH_3)$$

(gelbe, bei 70° schmelzende Nadeln), als auch Para-Azotoluol, welches zur Reinigung am besten mit alkoholischem Schwefelammonium in Hydrazotoluol überführt und durch Oxydationsmittel aus letzterem regenerirt wird.

Para-Azotoluol krystallisirt in orangerothen Nadeln vom Schmp. 144° und liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. ein Mononitro- und ein Dinitroazotoluol. Ersteres schmilzt bei 76°, letzteres bei 110°. Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. führt das Azotoluol beim Erhitzen in Trinitroazoxytoluol (Schmp. 201°) über. Dieser Körper sowohl wie auch Mono- und Dinitroazoxytoluol kann auch durch Nitrirung des Para-Azoxytoluols gewonnen werden. Mononitroazoxytoluol schmilzt bei 84°, die Dinitroverbindung bei 145°.

Alkoholisches Schwefelammonium führt, wie erwähnt, das Para-Azotoluol in Para-Hydrazotoluol (Schmp. 124°) über, welches sich bei Berührung mit Säuren analog dem Hydrazobenzol zu Tolidin, einem Diamidoditolyl, umlagert.

Durch Oxydation von Para-Toluidin kann ebenfalls Para-Azotoluol gewonnen

werden; bei Anwendung von übermangansaurem Kalium als Oxydationsmittel bildet sich jedoch ausser der Paraverbindung noch ein isomeres Azotoluol.

Meta-Azotuol wird durch Behandlung von Metanitrotoluol mit alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub erhalten. Schmp. 54°.

Orthoazoverbindungen des Toluols (37) sind aus Orthonitrotoluol durch Reduction mit Natriumamalgam dargestellt worden. Das bei dieser Reaction sich bildende Ortho-Hydrazotoluol schmilzt bei 165°, oxydirt sich leicht an der Luft zu Ortho-Azotoluol und soll durch salpetrige Säure in Azoxytoluol umgewandelt werden. — Amido-Ortho-Azotoluol bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Ortho-Toluidin.

Ortho-Amidoazotoluol liefert mit salzsaurem Ortho-Toluidin einen Saffranin genannten rothen Farbstoff, $C_{21}H_{20}N_4$.

Ein Diamidoazotoluol, das Toluol-Azo-Toluylendiamin, (38), $C_7H_7N = NC_7H_5(NH_2)_2$, bildet sich nach A. W. Hofmann beim Zusammentreffen von Para-Diazotoluol mit Toluylendiamin vom Schmp. 99°. Auch ein symmetrisches Diamidoazotoluol oder ein Azotoluidin ist aus Nitrotoluidin erhalten worden (39). Eine ausführlichere Arbeit über Azoderivate des Toluol wurde in neuester Zeit von Barsilowski veröffentlicht (Ann. 207, pag. 102).

Toluol-Azo-Benzol. Ein gleichzeitig den Benzolrest und den Toluolrest enthaltender Azokörper ist durch Einwirkung von Para-Diazoamidobenzol auf Ortho-Toluidin zu erhalten (40). Die Diazoverbindung wird mit dem zehnfachen Gewicht an Alkohol und der berechneten Menge salzsaurem Ortho-Toluidin versetzt und 4 bis 5 Stunden der Digestion überlassen. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Chlorhydrat einer Base aus, welche als Toluol-Azo-amidobenzol, $C_7H_7N = NC_6H_4 \cdot NH_2$ anzusehen ist.

Toluol-Azo-Phenol, $C_7H_7N = NC_6H_4OH$, lässt sich entsprechend dem Benzol-Azo-Phenol (Oxyazobenzol) darstellen.

Benzol-Azo-Toluylen-Diamin, $C_6H_5N{=}NC_7H_5(NH_2)_2$, (auch Diazobenzol-Diamidotoluol genannt), ist eine gelbe Krystalle bildende Base, welche aus salpetersaurem Diazobenzol und α-Toluylendiamin erhalten wird (41).

Benzol-Azo-Cresol (42), $C_6H_5NNC_7H_6 \cdot OH$.

Amidoazomonotoluylen (43), $C_6H_2(CH_3)NH_2N_2$, entsteht aus β-Toluylendiamin und Kaliumnitrit. Farblose, bei 82° schmelzende Prismen.

Azoderivate des Xylols (44).

Nitroxylol wird bei Behandlung mit Natriumamalgam in Azoxylol, $C_6H_3(CH_3)_2N = NC_6H_3(CH_3)_2$, überführt, welches ziegelrothe Nadeln vom Schmp. 120° bildet. Bei weiterer Einwirkung entstehen farblose Krystalle von Hydrazoxylol.

Amidoazoxylol bildet sich durch Einwirkung salpetriger Säure auf Xylidin (45).

Auch Azoderivate des Cumols und Cymols sind darstellbar, doch noch nicht näher untersucht.

Azoverbindungen des Diphenyls (50).

Durch Reduction des Mononitrodiphenyls mit alkalischer Kalilauge bildet sich Azoxydiphenyl,

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_4 \\ | & & | \\ C_6H_4N & - & NC_6H_5 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & O & \end{array}$$

. Gelbliche, bei 205° schmelzende Krystall-

schuppen. Alkoholisches Ammoniumsulfid überführt es in das entsprechende farblose Hydrazodiphenyl (247° Schmp.), welches durch Oxydation mit Eisenchlorid in Azodiphenyl, $\begin{matrix} C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | \\ C_6H_4N = & NC_6H_4 \end{matrix}$, übergeht. Orangerothe Blättchen, die bei 249—250° schmelzen.

Dinitrodiphenyle geben bei der Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol Dinitroazoxydiphenyle (51), $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot NO_2 & C_6H_4NO_2 \\ | & | \\ C_6H_4N - & NC_6H_4 \\ \diagdown & \diagup \\ & O \end{matrix}$, es gelingt also nicht, beide Nitrogruppen in demselben Diphenylmolekül zu einer Azogruppe zu reduciren.

Azoverbindungen des Naphtalins.

Azonaphtalin (46), $C_{10}H_7N = NC_{10}H_7$, ist am zweckmässigsten durch vorsichtiges Erhitzen von Nitronaphtalin mit dem 20fachen Gewicht Zinkstaub in einer eisernen Schale mit aufgesetztem Trichter darzustellen. Der gebildete Azokörper sublimirt allmählich in den Trichter, doch ist die Ausbeute eine äusserst geringfügige. Azonaphtalin bildet gelbe, bei 278° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und Aether kaum löslich sind. Substitutionsprodukte des Azonaphtalin sind noch nicht direkt erhalten worden, doch ist das

Amidoazonaphtalin (47), $C_{10}H_7N = NC_{10}H_6NH_2$, früher Azodinaphtyldiamin genannt, schon längere Zeit bekannt.

Es bildet sich analog dem Amidoazobenzol aus dem isomeren Diazoamidonaphtalin, $C_{10}H_7N = NN{}^{H}_{C_{10}H_7}$, durch Umlagerung, doch stellt man letzteren Körper nicht für sich dar, sondern digerirt die Lösung von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin mit 1 Mol. Kaliumnitrit und 2 Mol. Kalihydrat. Die Temperatur und der Verdünnungsgrad sind von Einfluss auf die Reaction, da bei zu starker Concentration oder zu hoher Temperatur Harzbildung eintritt. Der beim Vermischen der Flüssigkeiten entstehende Niederschlag soll braunroth (nicht dunkelbraun) aussehen und stellt die Base in unreinem Zustande dar. Durch Auflösen in heissem Aether-Alkohol und Zusatz einer geringen Menge heissen Wassers wird das Amidoazonaphtalin in braunrothen Krystallnadeln erhalten, welche bei 173—174° schmelzen. Auch bei Einwirkung gasförmigen Salpetrigsäure-Anhydrids auf Naphtylamin, sowie durch Oxydation des letzteren mittelst zinnsaurem Natrium bildet sich jener Körper.

Die Lösung der Base in überschüssiger Säure ist schön violett gefärbt. Technische Verwendung findet das Amidoazonaphtalin zur Herstellung des Naphtalin- oder Magdalaroths, welches durch Erhitzen von salzsaurem Amidoazonaphtalin mit Naphtylaminchlorhydrat dargestellt wird, also analog dem »Azodiphenylblau« genannten Farbstoff.

Oxyazonaphtalin (48), Naphtalin-Azo-Naphtol, $C_{10}H_7N{=}NN_{10}H_6 \cdot OH$. Zwei isomere Verbindungen von dieser Zusammensetzung sind analog dem Oxyazobenzol aus salzsaurem Diazonaphtalin und α-resp. β-Naphtol durch Vermischen der Lösungen dargestellt, aber nicht näher untersucht wurden. Ihre Sulfosäuren sind schöne rothe Farbstoffe.

Gemischte Azoverbindungen, welche ausser dem Naphtalinrest noch Phenyl oder seine Homologen enthalten, sind mit Hülfe der Diazoverbindungen darzustellen, doch werden der Reaktionsweise entsprechend nicht die reinen Azo-Kohlenwasserstoffe, sondern deren Amido- oder Hydroxylderivate erhalten.

Benzol-Azo-Amidonaphtalin (49), $C_6H_5N = C_{10}H_6 \cdot NH_2$, bildet sich beim Vermischen der wässrigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit alkoholischer Naphtylaminlösung. Der sich abscheidende violette Krystallniederschlag besteht aus dem Nitrat des Körpers und kann aus Alkohol umkrystallisirt in rothen, grün reflectirenden Prismen erhalten werden.

Wird Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) statt des Diazobenzols verwendet, so bildet sich die entsprechende Sulfosäure, deren wässrige Lösung selbst in grösster Verdünnung durch Mineralsäuren intensiv magentaroth gefärbt wird. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist so gross, dass Griess, der Entdecker derselben, sie allen anderen Reaktionen zur Nachweisung von Spuren salpetriger Säure vorzieht.

Zur Ausführung dieser Reaktion wird die auf salpetrige Säure resp. Nitrite zu prüfende Flüssigkeit mit reiner Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Sulfanilsäurelösung vermischt 10 Minuten lang stehen gelassen und dann mit einigen Tropfen einer durch Thierkohle entfärbten Lösung von schwefelsaurem Naphtylamin versetzt. Die geringste, durch andere Reagentien nicht mehr nachweisbare Spur von salpetriger Säure bewirkt nach kurzer Zeit lebhafte Rothfärbung der Flüssigkeit.

Naphtalin-Azo-Diamidonaphtalin. Diamidoazonaphtalin ist aus Diazonaphtalin und Naphtylendiamin zu erhalten und ebenfalls ein Farbstoff.

Toluol-Azo-Amidonaphtalin und Nitrobenzol-Azo-Amidonaphtalin wird in analoger Weise mit Diazotoluol und Diazonitrobenzol dargestellt. Auch duch Combinirung von Diazobenzol, Diazophenol, Diazobenzolsulfosäure, Diazonaphtalin, Diazonaphtalinsulfosäure (Diazonaphtionsäure), u. s. f. mit α- und β-Naphtol werden zahlreiche Azokörper gebildet, welche sich durch ihre färbenden Eigenschaften z. Th. in der Färberei Eingang verschafft haben. Die Naphtole können auch durch ihre Sulfosäuren sowie durch Dioxynaphtalin ersetzt werden und stets bilden sich in glatter Reaktion die betreffenden Azokörper.

Auch in complicirte Azokörper ist das Naphtalin eingeführt worden und insbesondere sind die durch Combination von Diazo-Azoverbindungen mit β-Naphtol erhaltenen Tetrazoverbindungen werthvolle Farbstoffe. Der von Nietzki entdeckte sogen. Biebricher Scharlach wird z. B. durch Einwirkung von β-Naphtol auf die Diazoverbindungen der Amidoazobenzolsulfosäuren dargestellt. Gabriel und Pabst (Bull. soc. chim. 63, pag. 119) erwähnten die Nüance der Farbstoffe, welche beim Zusammentreffen von Diazonaphtalinsulfosäure oder Diazobenzolsulfosäure mit den verschiedensten Phenolen und Basen z. B. mit Cöruleïn, Eosin, Alizarin, Pikraminsäure etc. gebildet werden. Azofarbstoffe, welche Naphtol-, Xylol-, Resorcin-, Phenanthrol- etc. reste enthalten, hat Stebbins (Ch. N. 43, pag. 58) beschrieben.

(S. Artikel: Farbstoffe). Heumann.

B

Barium.*) Geschichtliches. Die erste Bariumverbindung, welche die Chemiker beschäftigte, war der Schwerspath. Im Jahre 1603 stellte VINC. CASCIAROLO, ein Schuhmacher in Bologna, das Reductionsprodukt dieses Sulfates dar. Er fand am Berge Paterno das Mineral, in welchem er wegen der Schwere desselben Silber vermuthete. Dies Metall dachte er zu gewinnen, wenn er das Pulver des Minerals mit Mehl mischte und glühte. Er fand, dass das Calcinationsprodukt die Eigenschaft hatte, im Dunkeln zu leuchten. Dies Präparat wurde als *lapis solis* oder Bononischer Leuchtstein allgemein bekannt; das Mineral, aus welchem es dargestellt wurde, erhielt den Namen Bologneser Spath, *marmor metallicum*. MARGGRAF fand 1750, dass es Schwefelsäure enthalte; SCHEELE entdeckte 1774 die Baryterde darin und ermittelte seine richtige Zusammensetzung. BERGMAN nannte die Erde *terra ponderosa* und GUYUON DE MORVEAU 1779 *Barote* oder *Baryte* (von βαρύς schwer). BERZELIUS hat ein Bariumamalgam dargestellt, DAVY aus diesem das Metall (?) isolirt, das BUNSEN und MATTHIESSEN durch Elektrolyse von Bariumchlorid erhalten haben.

*) 1) BUNSEN, Ann. 92, pag. 248. 2) MATTHIESSEN, Ann. 93, pag. 277. 3) CROOKES, Chem. Soc. J. 8, pag. 294; Journ. prakt. Ch. 67, pag. 494. 4) S. KERN, Chem. News 31, pag. 243. 5) J. DONATH, Ber. 12, pag. 745. 6) BRÜGELMANN, POGG. Ann. (2) 2, pag. 466. 7) RAMMELSBERG, Ber. 7, pag. 542. 8) SCHÖNE, Ber. 13, pag. 803. 9) LENOIR, WAGN. Jahresber. 1867, pag. 256. 10) MOHR, Arch. Pharm. 88, pag. 38. 11) THENARD, Ann. Chim. Phys. 8, pag. 308. 12) LIEBIG u. WÖHLER, POGG. Ann. 26, pag. 172. 13) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 32, pag. 261 u. 821. 14) TESSIÉ DE MOTAY, Bull. Soc. d'Encour. 1867, pag. 472. 15) BRODIE, Jahresb. 1863, pag. 315. 16) WÖHLER, Ann. 78, pag. 125. 17) CHEVREUL, Ann. Chim. Phys. 84, pag. 285. 18) GODIN, DINGL. pol. J. 171, pag. 316. 19) KUHLMANN, Compt. rend. 47, pag. 403, 464, 674. 20) FRESENIUS, Ann. 59, pag. 127. 21) KRAUSS, POGG. Ann. 43, pag. 140. 22) CROFT, J. pr. Chem. 68, pag. 402. 23) STOLBA, J. prakt. Chem. 96, pag. 22. 24) SCHÖNE, Jahresber. 1861, pag. 122. 25) H. ROSE, POGG. Ann. 55, pag. 415. 26) DUMAS, Ann. Chim. Phys, 32, pag. 364. 27) WÄCHTER, Journ. prakt. Chem. 30, pag. 321. 28) O. HENRY, Journ. de Pharm. 25, pag. 268. 29) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 90, pag. 16. 30) KÄMMERER, Journ. prakt. Chem. 90, pag. 190. 31) MILLON, Ann. Chim. Phys. (3) 9, pag. 407. 32) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 545. 33) GARSIDE, Chem. News 31, pag. 245. 34) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 67, pag. 391. 35) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 56, pag. 295. 36) SCHIFF, Ann. 105, pag. 239. 37) KESSLER, POGG. Ann. 74, pag. 250. 38) HESS u. LANG, Journ. prakt. Chem. 86, pag. 297. 39) WURTZ, Ann. Chim. Pharm. (3) 16, pag. 130, 40) WACKENRODER, Arch. f. Pharm. 57, pag. 17. 41) VON AMMON, OTTO's Lehrb. d. Chem. II. 2, pag. 490.

Vorkommen, beschränkt sich wesentlich auf zwei Mineralien, Schwerspath, Bariumsulfat, $BaSO_4$ und Witherit, Bariumcarbonat, $BaCO_3$. Selten finden sich Barytocalcit, $BaCO_3$, $CaCO_3$, Barytocölestin, $(BaSrCa)SO_4$, Psilomelan $(MnBa)O + 2MnO_2$, Harmotom, $H_2(K_2Ba)Al_2Si_5O_{15}$, Brewsterit, $H_4(SrBa)Al_2Si_6O_{18}$, Hyalophan, K_2Ba, $2Al_2Si_8O_{24}$.

Darstellung und Eigenschaften. Das metallische Barium ist nur sehr schwierig darzustellen. DAVY isolirte es, indem er eine aus feuchtem Barythydrat geformte Schale mit Quecksilber füllte und dieselbe auf ein Platinblech setzte welches mit dem positiven Pol einer Batterie von 500 Elementen verbunden war, während der negative Pol in das Quecksilber tauchte. Es bildete sich ein Amalgam (früher in ähnlicher Weise schon von BERZELIUS und PONTIN dargestellt), das beim Erhitzen in einer geschlossenen und mit Kohlenwasserstoffdampf gefüllten Röhre unter Abgabe des Quecksilbers einen Rückstand von Barium gab. DAVY hat unreines Barium auch durch Zersetzung von Baryt oder Chlorbarium durch Kaliumdampf erhalten.

CLARKE will es durch Reduction von Baryt auf Kohle mit Hülfe einer Knallgasflamme, aus 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff bestehend, erhalten haben.

BUNSEN hat es durch Elektrolyse von Chlorbarium, das mit salzsäurehaltigem Wasser zu einem Brei angerührt ist und auf 100° erwärmt wird, dargestellt, wobei der negative Pol aus einem amalgamirten Platindraht besteht. Das sich bildende silberweisse Bariumamalgam wird in einem Kohlenschiffchen im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei das Barium als eine sehr poröse metallglänzende Masse zurückbleibt (1).

MATTHIESSEN hat durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorbarium, dem ein wenig Chlorammonium zugemischt ist, das Metall als gelbliches Pulver erhalten (2).

Nach den Angaben von CROOKES (3) bringt man Natriumamalgam in eine gesättigte Lösung von Chlorbarium und erwärmt auf 93°. Es bildet sich Bariumamalgam. Man giesst die Flüssigkeit ab, setzt von neuem Lösung zu und erwärmt. Man wäscht das zerdrückte Amalgam, trocknet es und presst zwischen Leinwand, um überschüssiges Quecksilber zu entfernen. Man destillirt aus dem krystallinischen Amalgam das Quecksilber in einer Kohlenwasserstoff-Atmosphäre ab.

Nach SERGIUS KERN (4) wird Bariumoxyd durch heftiges Glühen mit Kalium reducirt. Das Metall wird durch Quecksilber extrahirt, und dieses wird aus dem Amalgam durch Destillation entfernt. Leichter gelingt die Bildung des Metalles aus Jodbarium durch Glühen mit Natrium. Aus der Masse wird ebenfalls das Amalgam dargestellt.

Wie J. DONATH gefunden hat (5), ist das aus Amalgam durch Abdestilliren des Quecksilbers gewonnene Metall nie reines Barium, sondern enthält noch bis zu 77 % Quecksilber, welches selbst bei Weissgluth nicht ausgetrieben werden kann.

Das Barium ist nach DAVY weiss, silberglänzend, (dann aber vermuthlich quecksilberhaltig), nach BUNSEN, MATTHIESSEN, DONATH gelb, dichter als concentrirte Schwefelsäure, oxydirt sich leicht an der Luft und im Wasser unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Es schmilzt bei einer Temperatur höher als der Schmelzpunkt des Gusseisens, ohne sich dabei zu verflüchtigen; es zersetzt Glas bei dieser Temperatur. Es verbrennt nach DAVY mit röthlichem, nach CLARKE mit grünlichem Licht. Es ist etwas dehnbar. Das von CROOKES dargestellte Metall war schneidbar, enthielt aber vielleicht Natrium und Quecksilber.

Das Atomgewicht des Bariums ist vielfach bestimmt worden, so von BERZELIUS, TURNER, DUMAS, PELOUZE, MARIGNAC u. A. Die zuverlässigste Zahl ist 136·86. Das Vol.-Gew- beträgt nach KERN 3·75. In seinen Verbindungen ist es zweiwerthig. Seine Oxydationswärme (zu BaO) ist gleich 130380 cal.

Verbindungen.

I. Oxyde. Das Barium bildet mit Sauerstoff ein Oxyd BaO und ein Superoxyd, BaO_2.

Das Bariumoxyd, der Baryt bildet sich durch direkte Oxydation des Bariums. Man stellt es dar, indem man Bariumnitrat durch Erhitzen zersetzt, wobei dasselbe stark aufschäumt. Die Temperatur muss die Weissgluth erreichen, weil sonst Nitrit zurückbleibt, darf aber nicht zu lange anhalten, weil der Baryt sonst bei Benutzung eines Porcellantiegels Kieselsäure und Thonerde, bei Benutzung eines Platintiegels Platinoxyd aufnimmt. BRÜGELMANN (6) hat es auf diese Weise in Hexaëdern krystallisirt erhalten. Nach RAMMELSBERG (7) entsteht beim Glühen des Nitrats nicht BaO, sondern eine sauerstoffreichere Verbindung von der Zusammensetzung $2BaO + BaO_2$.

Durch Erhitzen des Bariumcarbonats, auch gemischt mit Kohle (Russ) und Traganthgummi, bei Weissgluth erhält man nicht leicht einen von Kohle und Carbonat freien Baryt.

Ein technisches Verfahren zur Erzeugung von Baryt ist von EDM. J. MAUMENÉ angegeben.*) Beim Erhitzen von Bariumsulfat mit Eisenoxyd auf 1000 bis 1200° entsteht eine von Wasser nicht angreifbare Verbindung Fe_2O_3BaO. Wird diese bei Rothgluth mit Wasserstoff behandelt, so wird das Eisenoxyd reducirt und der Baryt kann durch Lösen in Wasser von dem Eisenoxydul getrennt werden. An Stelle des Bariumsulfats kann auch das Carbonat oder Sulfid benutzt werden. Bei Anwendung des letzteren entsteht eine Verbindung $Fe_2S_3 \cdot 3BaO$, welche geröstet werden muss. Wenn man das reducirte Gemisch, also $Fe_2 + BaO$, mit Schwefelbariumlösung behandelt, so wird auch aus diesem Baryt gewonnen:

$$Fe_2 + BaO + 2BaS + 2H_2O = 3BaO + 2FeS + 2H_2.$$

Der Baryt ist graulichweiss, zerreiblich, von 4·73 Vol. Gew. (KARSTEN), schmelzbar in der Knallgasflamme zu einer undurchsichtigen weissen Masse. Der Baryt wird durch Elektricität, ferner durch Kalium reducirt; Chlor, Phosphor, Schwefel, Schwefelkohlenstoff zersetzen ihn in der Wärme. Bei dunkler Rothgluth absorbirt er Sauerstoff und wird zu Bioxyd. An der Luft verbindet sich der Baryt mit Wasser und Kohlensäure. Er ist eine starke Basis, ist sehr ätzend und wirkt auf organische Stoffe und Pflanzenfarben wie Kali und Natron; er ist sehr giftig. Mit Wasser zusammengebracht, verbindet er sich damit unter bedeutender Wärmeentwicklung, die sich bis zum Glühendwerden des gebildeten Hydrates steigern kann. Auch mit 2 Mol. Alkohol oder Methylalkohol verbindet sich der Baryt.

Bariumhydroxyd, Aetzbaryt, $Ba(OH)_2$, entsteht bei der Hydratation des Baryts. Bei der Siedhitze nimmt dieser etwa 10% seines Gewichtes an Wasser auf. Beim Erkalten der Lösung bilden sich farblose, durchsichtige prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $Ba(OH)_2$, $8H_2O$ (SCHÖNE) (8). Beim Erwärmen auf 100° verliert dieses Hydrat 7 Mol. Wasser. Das achte Mol. Krystallwasser wird erst bei Rothgluth ausgetrieben. Das Hydratwasser kann nicht durch Wärme

*) MAUMENÉ, D. Pat. No. 17385 v. 21. Juli 1881.

entfernt werden. Das Bariumhydroxyd, ein weisses Pulver, schmilzt bei Rothgluth. Durch Krystallisation bei sehr niedriger Temperatur kann sich ein Hydrat mit 17 Mol. Wasser bilden.

Das Bariumhydroxyd wird auch durch Auslaugen des Zersetzungsproduktes von Bariumcarbonat und Kohle mit heissem Wasser erhalten; ferner durch Behandlung einer Lösung von Schwefelbarium mit Kupferoxyd, Zinkoxyd oder Manganbioxyd; im Grossen durch Zersetzung von Bariumcarbonat durch Wasserdampf bei Rothgluth $BaCO_3 + H_2O = Ba(HO)_2 + CO_2$ (LENOIR) (9). MOHR (10) räth, ein äquivalentes Gewicht Bariumnitrat in siedender Natronlauge von 1·10 bis 1·15 Vol.-Gew. zu lösen, und die Lösung nach dem Filtriren langsam erkalten zu lassen. Die ausgeschiedenen Krystalle können in einer Centrifugalmaschine getrocknet werden. S. auch oben das Verfahren von MAUMENÉ.

Die Lösung des Barythydrats in Wasser ist farblos und klar, trübt sich aber bald, indem sich Bariumcarbonat bei Berührung mit der Luft bildet.

100 Thle. Wasser lösen bei	0°	20°	40°	60°	80°
BaO	1·5	3·5	7·4	18·8	90·8

Die wässrige Lösung, das Barytwasser, wird zur Absorption der Kohlensäure bei der Luftanalyse (vergl. pag. 79) und zu anderen analytischen Zwecken verwendet; in der Technik nach dem von DUBRUNFAUT angegebenen Verfahren zur Scheidung des Rohzuckers aus der Melasse.

Bariumsuperoxyd, BaO_2. Der Entdecker, THENARD (11), hat diesen Körper bereitet, indem er einen Strom Sauerstoff oder reiner trockner Luft über dunkelrothglühenden Baryt leitete. LIEBIG und WÖHLER (12) haben vorgeschlagen, auf schwach glühenden Baryt nach und nach das vierfache Gewicht Kaliumchlorat in kleinen Mengen zu streuen. Unter Erglühen bildet sich Bariumsuperoxyd, das man nach dem Erkalten durch Waschen mit kaltem Wasser als Hydrat rein erhält.

BOUSSINGAULT (13) sowie TESSIÉ DU MOTAY (14) haben Apparate angegeben, um im Grossen nach dem THENARD'schen Verfahren Bariumsuperoxyd zum Zweck der Sauerstoffgewinnung darzustellen.

Nach BRODIE (15) erhält man reines von Monoxyd freies Superoxyd durch Trocknen des reinen Superoxydhydrats unter der Luftpumpe.

Das Bariumsuperoxyd ist ein fester, graulich weisser, geruch- und geschmackloser Körper, unlöslich in Wasser. Bei starkem Glühen verliert derselbe die Hälfte seines Sauerstoffs. Da der zurückbleibende Baryt in schwacher Gluth wieder Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen vermag, so ist dadurch die Möglichkeit der Gewinnung reinen Sauerstoffs gegeben. Im Vacuum tritt schon bei dunkler Rothgluth (450°) Dissociation des Superoxyds ein. Bei etwa derselben Temperatur nimmt Baryt unter gewöhnlichem Druck Sauerstoff auf (BOUSSINGAULT, Compt. rend. 84, pag. 521).

Siedendes Wasser zersetzt das Bariumsuperoxyd in Barythydrat und Sauerstoff, Kohlensäure in Bariumcarbonat und Sauerstoff. Im Wasserstoffstrome erhitzt wird das Superoxyd unter Erglühen in Barythydrat umgewandelt. Kohle, Bor, Schwefel, Phosphor und die nichtedlen Metalle entziehen ebenfalls das zweite Atom Sauerstoff. Auch Schwefelwasserstoff und organische Körper werden dadurch verbrannt.

Säuren in wässriger Lösung lösen das Bioxyd, indem sich ein Bariumsalz und Wasserstoffsuperoxyd (s. dasselbe) bildet oder Sauerstoffentwicklung eintritt.

Wie WÖHLER angiebt, geräth Bariumsuperoxyd, in einem Strome Kohlen-

oxydgas erhitzt, ins Glühen, wobei eine leichte Flamme auftritt. Stärker ist die Erscheinung bei Anwendung von schwefliger Säure (16).

Wenn Bariumsuperoxyd mit kaltem Wasser behandelt wird, so entsteht das Hydrat desselben, welches nach LIEBIG und WÖHLER die Zusammensetzung BaO_2, $6H_2O$ besitzt. Derselbe Körper bildet sich, wenn man eine wässrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit Barytwasser versetzt (THENARD), auch wenn eine dünne Schicht Barytwasser lange Zeit hindurch in einer verkorkten Flasche mit kohlensäurefreier Luft in Berührung bleibt (SAUSSURE).

Reines Bariumsuperoxydhydrat erhält man am besten, wenn man das fein zerriebene rohe Peroxyd in verdünnte Salzsäure einträgt, bis diese fast neutralisirt ist. Die filtrirte und abgekühlte Lösung wird vorsichtig mit Barytwasser versetzt, bis die Kieselsäure etc. gefällt ist und ein schwacher Niederschlag des Hydrats entsteht. Zu dem Filtrat setzt man so lange Barytwasser, als noch ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Das gewässerte Bariumsuperoxyd verliert im Vacuum sein Krystallwasser. Aus den Lösungen gewisser Metalle, z. B. den Nitraten von Mangan, Zink, Nickel, Kupfer, scheidet dasselbe die metallischen Bioxyde ab, während das Barytsalz in Lösung bleibt. Es dient zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds.

II. Bariumchlorid, $BaCl_2$. Nach DAVY wird Baryt durch Chlorgas zersetzt. Salzsäuregas reagirt, wie CHEVREUL (17) zuerst beobachtet hat, heftig auf erwärmten Baryt. Unter Entwicklung eines rothen Lichtes bildet sich Wasser und geschmolzenes Chlorbarium. Auch wenn Baryt im Dunklen mit starker Salzsäure benetzt wird zeigt sich eine Lichtentwicklung.

Man bereitet das Bariumchlorid gewöhnlich, indem man Witherit (Bariumcarbonat) oder Schwefelbarium mit Salzsäure behandelt, wobei sich Kohlensäure, bezw. Schwefelwasserstoff entwickelt. Durch Eindampfen der Lösung und Umkrystallisation wird es leicht rein erhalten. Im Grossen gewinnt man das Salz wohl aus Schwerspath, indem ein Gemisch von 100 Thl. desselben mit 35 bis 50 Kohle, 40 bis 60 Chlorcalcium und 15 bis 25 Kalkstein geglüht wird. Von dem entstandenen unlöslichen Calciumoxysulfid lässt sich das Chlorbarium durch Auslaugen leicht trennen (GODIN) (18).

Man kann nach einem Verfahren von BELA-LACH*) die besondere Darstellung von Schwefelbarium aus Schwerspath vermeiden, wenn man bei der Reduction des letzteren mit Kohle Chlorwasserstoff über die glühende Masse leitet. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff entsteht gleich Chlorbarium.

Nach dem Verfahren von KUHLMANN (19) wird ein Gemisch von Steinkohle, Schwerspath und Manganchlorür calcinirt. Letzteres wird durch Eindampfen der Chlorfabrikationsrückstände, deren überschüssige Säure mit Kreide neutralisirt worden ist, gewonnen. Von dem Mangan- (und Eisen-) Sulfid des Calcinationsproduktes wird das Chlorbarium durch Auslaugen getrennt.

Das Chlorbarium ist weiss. Bildungswärme $(Ba, Cl_2) = 194250$ cal. Es ist leicht löslich in reinem Wasser, viel weniger in Salzsäure enthaltendem und in Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	104°
$BaCl_2$	32·62	33·3	35·7	38·2	40·8	43·6	46·4	49·4	52·4	55·6	58·8	60·3.

Nach FRESENIUS (20) vermögen 7500 Thle. absoluten Alkohols bei 14°, 1800 Thle. beim Sieden 1 Thl. Salz aufzulösen.

Sein Geschmack ist bitter, es ist ein starkes Gift. Es schmilzt in der Roth-

*) BELA-LACH, D. Pat. Nr. 19188 v. 20 Dec. 1881.

gluth und bildet beim Erkalten eine durchsichtige Masse vom Vol.-Gew. 3·7. Beim Erhitzen in Wasserdampf entwickelt sich schon unter der Schmelztemperatur Salzsäuregas (KRAUSS) (21).

Das wasserfreie Chlorbarium erwärmt sich bei Berührung mit Wasser und bildet ein Hydrat $BaCl_2$, $2H_2O$. Wärmeentwicklung ($BaCl_2 + 2H_2O$) = 7000 cal. Auch an der Luft absorbirt jenes Wasser. Aus der wässrigen Lösung krystallisiren rhombische flache Tafeln (isomorph mit Kupferchlorid $CuCl_2$, $2H_2O$; MARIGNAC), die ihr Wasser erst über 200° verlieren. Das Vol.-Gew. beträgt 3·05. In 100 Thln. Wasser lösen sich bei 15° 43·5, beim Siedepunkte 70·36 Thle. des krystallisirten Salzes. Die heiss gesättigte Lösung siedet bei 104·4° Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes $BaCl_2$ auf 400 Mol. Wasser bei 18° beträgt + 2070 cal., die des Salzes $BaCl_2$, $2H_2O$ unter gleichen Umständen — 4930 cal.

Die Lösung des Chlorbariums (1:10) dient als Reagens auf Schwefelsäure. Diese Säure muss alles Feuerbeständige aus der Lösung fällen.

Bariumbromid, $BaBr_2$, bildet ebenfalls ein krystallisirtes Hydrat $BaBr_2$, $2H_2O$; Vol.-Gew. 4·23; wird erhalten durch Sättigen von Baryt, Bariumsulfid oder Bariumcarbonat mit Bromwasserstoff, löst sich leicht selbst in absolutem Alkohol, in 100 Theilen Wasser lösen sich 124·5 Theile bei 0°.

Baryumjodid, BaJ_2, bildet nach CROFT (22) ein Hydrat, BaJ_2, $7H_2O$. Das wasserfreie Salz ist weiss, unschmelzbar, sehr löslich in Wasser, auch in Alkohol, zieht aber nicht Wasser aus der Luft an. Die wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft.

Bariumfluorid, $BaFl_2$, weisses Pulver, wenig löslich in Wasser, unzersetzbar durch Hitze.

Bariumfluorid-chlorid, BaFlCl, bildet sich, wenn man Natriumfluorid mit Bariumchlorid mischt oder Bariumfluorid in Salzsäure löst und die Lösung mit Ammoniak neutralisirt. Leichter löslich in Wasser, als das Fluorid, wird aber theilweise davon zersetzt, indem sich hauptsächlich das Chlorid löst.

Bariumfluoborat, $BaFl_2 2BoFl_3$, wird aus Fluorborsäure und Bariumcarbonat bereitet. Bei Ueberschuss des letzteren wird das gebildete Fluoborat zersetzt. Das Salz krystallisirt aus der bis zur Syrupsconsistenz eingedampften Lösung in langen Nadeln, bei noch weiterem Eindampfen in flachen ractangulären Prismen. Die Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser.

Bariumfluosilicat, $BaFl_2$, $SiFl_4$, fällt allmählich in kleinen Krystallen aus der Mischung einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure und einer Chlorbariumlösung; in kaltem Wasser, sowie in Salzsäure sehr wenig löslich. Bei Rothgluth entweicht Fluorsilicium, und Fluorbarium bleibt zurück. Vol.-Gew. 4·28. Ein Theil löst sich in 3731 Thln. Wasser von 17·5°, in 1174 Thln. beim Siedepunkt, in 448 Thln. Salzsäure von 4·5 % bei 20—22°, in 272 Thln. Salpetersäure von 8 %, 306 Thln. Salmiak-(gesättigt) und in 2185 Thln. Kochsalzlösung von 10 %. Aus der siedenden Kochsalzlösung scheidet sich beim Erkalten Natriumfluosilicat aus. Durch wiederholtes Glühen des Salzes mit Salmiak wird es allmählich in Chlorbarium umgewandelt (STOLBA 23). Die Unlöslichkeit des Fluosilicats ist ein analytisches Unterscheidungsmittel der Barium- von den Strontiumsalzen.

III. Bariumsulfide. — 1. Einfach-Schwefelbarium, BaS.

Darstellung; a) Man leitet einen Strom Wasserstoffgas über lebhaft glühendes Bariumsulfat. b) Man glüht Baryt im Schwefelwasserstoffstrome. c) Man leitet Schwefelkohlenstoffdampf über stark glühendes Bariumcarbonat oder -oxyd. Die Glühhitze kann ermässigt werden, wenn man nach SCHÖNE (24) dem Schwefelkohlenstoffdampf Wasserstoff, Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure beimischt. d) Aus einem innigen Gemisch von Schwerspath- und Kohle- oder Cokspulver werden mit Hülfe von Oel, Theer oder dergl. Ballen geformt, die im Tiegel stark geglüht werden. Dieses Verfahren wird industriell in Flammöfen ausgeführt. Nach dem Erkalten des Rohprodukts wird dasselbe mit Wasser ausgelaugt, und die Lösung dient dann zur Darstellung von Bariumsalzen.

Das Baryummonosulfid ist weiss bis grau, unschmelzbar, langsam oxydirbar in Rothgluth. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung

zu Bariumthiosulfat und Bariumcarbonat. In Wasser ist es löslich, zersetzt sich damit aber theilweise unter Bildung von Bariumsulfhydrat und -Oxysulfid.

Wenn man das rohe Schwefelbarium mit Wasser auskocht und die siedende Lauge in ein Gefäss filtrirt, das sogleich fest geschlossen wird, so erhält man eine durch etwas Polysulfid gelb gefärbte Lösung, welche zunächst schuppenförmige Krystalle, dann ein Krystallpulver absetzt. Jene enthalten wahrscheinlich eine Verbindung von 4 Mol. Bariumhydroxyd (mit 9 Wasser) und 3 Mol. Bariummonosulfid (mit 6 Wasser); während die pulverförmigen Krystalle aus gleichen Molekülen Hydroxyd und Sulfid (mit 10 Wasser) bestehen. Die Flüssigkeit giebt nach weiterem Eindampfen beim Erkalten Krystalle von gewässertem Bariumsulfid, $BaS + 6H_2O$, in der Mutterlauge ist Bariumsulfhydrat, $Ba(SH)_2$ enthalten. Dies ist nur schwierig frei von Oxysulfid zu erhalten. Es krystallisirt mit 6 Mol. Krystallwasser, wird an der Luft gelb in Folge von Oxydation. Es ist eine starke Sulfobase.

Das auf trocknem Wege dargestellte Bariumsulfid hat die Eigenschaft, im Dunkeln mit orangegelbem Licht zu leuchten, wenn es vorher der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen ist (s. o. pag. 137). Die Wirkung wird durch die ultravioletten Strahlen des Spectrums hervorgebracht.

Bariumtrisulfid, BaS_3. Darstellung: Man schmilzt 2 Thle. Monosulfid mit 1 Thl. Schwefel, dessen Ueberschuss bei einer Temperatur von nicht über 360° verjagt wird (SCHÖNE) (24). Es bleibt eine gelbgrüne Masse, welche gegen 400° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt und beim Erstarren schmutzig grün wird. Ueber 400° entweicht Schwefel; erst bei Rothgluth sind 2 Atome S auszutreiben.

Das Trisulfid löst sich in warmem Wasser zu einer rothen, kalt rothgelben Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. An der Luft tritt Zersetzung ein. Beim Abdampfen bilden sich drei Arten von Krystallen.

1. Gewässertes Bariummonosulfid, $BaS, 6H_2O$, kleine gelblichweisse Tafeln. Dieser Körper bildet sich auch beim Eindampfen einer Lösung von 5 Thln. Monosulfid und 1 Thl. Schwefel im luftverdünnten Raume. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser. Das Krystallwasser entweicht zwischen 100 und 350°.

2. Bariumtetrasulfid, BaS_4,H_2O, rothe, blumenkohlartig angeordnete Nadeln, die sich immer bilden, wenn eine Lösung von Bariummonosulfid mit Schwefel eingedampft wird. Die Farbe geht allmählich in orange über; sie zeigen Dichroismus, gelb im durchfallenden, roth im reflectirten Licht. Die Lösung verändert sich an der Luft, und Alkohol fällt dann Tetrasulfid, sowie zwei andere nicht analysirte Verbindungen, (SCHÖNE) (24).

3. Orangegelbe Prismen von der Zusammensetzung $3(BaS, 6H_2O) + (BaS_4,H_2O) + 6H_2O$. Die Krystalle sind wenig beständig und verwittern an der Luft; sie zeigen denselben Dichroismus wie die vorigen.

Bariumpentasulfid, BaS_5, existirt nur in Lösung. Man stellt diese dar durch Kochen einer Lösung des Monosulfids mit der genügenden Menge Schwefel. Beim Erkalten der gesättigten gelben Lösung scheidet sich Tetrasulfid und Schwefel ab, in der zurückbleibenden Flüssigkeit kommen 5S auf 1Ba. Bei weiterer Concentration, auch beim Stehen an der Luft, scheidet sich das fünfte Atom Schwefel ab. Die Lösung des Pentasulfids vermag beim Kochen noch mehr Schwefel aufzulösen, der sich beim Erkalten in Octaëderform wieder ausscheidet.

Bariumoxysulfide. Aus der wässrigen Lösung des Monosulfids scheiden sich zuerst schuppige Krystalle von der Formel $4(Ba(OH)_2, 9H_2O) + 3(BaS, 6H_2O)$, sodann körnige Krystalle von der Formel, $Ba(OH)_2, 8H_2O + BaS, H_2O$. Nach längerer Zeit bilden sich grosse, farblose, hexagonale Tafeln von der Zusammensetzung $Ba(OH)_2, 9H_2O + 3(BaS, 6H_2O)$ (H. ROSE) (25).

Selenbarium, BaSe, dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches von selenigsaurem Barium mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Russ bei Rothgluth, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Der Rückstand löst sich in Wasser mit Ausnahme von etwas beigemengter Kohle. Die Verbindung zersetzt sich wie Schwefelbarium in wässriger Lösung, indem sich Barythydrat und ein höheres, mit gelbrother Farbe lösliches Selenid bilden. Diese Lösung wird durch Säuren zersetzt, indem sich Selenwasserstoff entwickelt und Selen niederfällt. Bei Reduction von selenigsaurem Barium durch Wasserstoff erhält man auch ein Gemisch von Barythydrat und höherem Selenid.

Tellurbarium. Unbekannt.

Arsenbarium bildet sich, wenn Baryt in Arsendampf geglüht wird, in geringer Menge neben arsenigsaurem Barium. Mit Wasser befeuchtet, entwickelt die Masse Arsenwasserstoff (GAY-LUSSAC, SOUBEIRAN).

Phosphorbarium. Wenn mittelst eines Wasserstoffstromes Phosphordampf über rothglühenden Baryt geleitet wird, so entsteht neben Bariumpyrophosphat auch Phosphorbarium, BaP_2. Nach DUMAS (26) findet die Reaction statt: $7BaO + 12P = 5BaP_2 + Ba_2P_2O_7$.

Der Körper ist dunkelbraun mit geringem Metallglanz und schmelzbar. Mit Wasser bildet derselbe Phosphorwasserstoffgas und Hypophosphit. Chlor greift denselben stark an unter Bildung von Phosphorchlorür, Bariumchlorid und -phosphat. — Nach BERZELIUS erhitzt man Baryt in einem Kolben mit langem Halse zum Glühen und wirft Phosphor in kleinen Stückchen darauf.

IV. Sauerstoffhaltige Salze.

Bariumchlorat, chlorsaures Barium, $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$. — Darstellung durch Zersetzung von Kaliumchlorat mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Neutralisation der filtrirten Lösung von Chlorsäure durch Bariumcarbonat. Vol.-Gew. 2·99. Löslichkeit in 100 Thln. Wasser: bei 0° 22·8 Thle., bei 20° 37 Thle., bei 100° 126·4 Thle. $Ba(ClO_3)_2$. Die Lösungswärme auf 600 Mol. Wasser bei 18° beträgt — 11240 cal. Es krystallisirt unter Lichtentwicklung in monoklinen Prismen mit 1 Mol. Wasser. Dieses wird bei 120° ausgetrieben, bei 250° beginnt Sauerstoff sich zu entwickeln; bei 400° tritt Schmelzung des Chlorbariums ein. Bei rascher Erhitzung explodirt das Chlorat (WÄCHTER) (27). Durch Schlag schon tritt Explosion ein, wenn dasselbe mit einem brennbaren Stoff gemischt ist. Das Salz löst sich in 4 Theilen kaltem Wasser, leichter in siedendem. Es wird in der Feuerwerkerei zur Herstellung grüner Flammen benutzt.

Bariumperchlorat, überchlorsaures Barium, $Ba(ClO_4)_2 + 4H_2O$. Darstellung durch Neutralisation der Ueberchlorsäure mit Baryt oder Bariumcarbonat; durch Zersetzung von Zinkperchlorat mit Barytwasser (O. HENRY) (28). Es krystallisirt in langen Prismen aus Wasser, in kurzen mit abgestumpfter Pyramide aus Alkohol. Sehr löslich in Wasser. Bei 100° entweichen 2 Mol. Wasser; bei etwas höherer Temperatur das dritte; beim Entweichen des vierten tritt Sauerstoffentwickelung ein.

Bariumchlorit, chlorigsaures Barium. Darstellung durch Neutralisation einer Lösung von chloriger Säure mit Barytwasser und Abdampfen, zuletzt im Vacuum. Sehr löslich, leicht zersetzlich; das wasserfreie Salz zersetzt sich bei 230°.

Bariumbromat, bromsaures Barium, $Ba(BrO_3)_2 + H_2O$. Darstellung durch Mischen von 100 Thln. heiss gesättigter Kaliumbromatlösung mit einer siedenden Lösung von 160 Thln. Bariumacetat oder 74 Thln. Chlorbarium und langsames Erkalten; die Mutterlauge liefert eine zweite Krystallisation. (RAMMELSBERG) (29). Löslich in 130 Thln. kaltem, 24 Thln. siedendem Wasser. Bei 200° Krystallwasserverlust; bei stärkerem Erhitzen heftige Zersetzung, mit Kohle Detonation. Schwefelsäure oder Salzsäure entwickeln Brom.

Bariumperbromat, überbromsaures Barium, $Ba(BrO_4)_2$. Weisser Körper, selbst in siedendem Wasser wenig löslich (KÄMMERER) (30).

Bariumjodat, jodsaures Barium, $Ba(JO_3)_2 + H_2O$. Darstellung durch Fällung einer Lösung von Kaliumjodat mit Chlorbarium (MILLON) (31); durch Kochen mit Jodsäure werden Reste des Fällungsmittels aus dem Niederschlag entfernt. Weisses, wenig lösliches Pulver; aus Salpetersäure krystallisirt es in mit dem Chlorat und Bromat isomorphen Prismen (MARIGNAC). Bei 15° in 1746 Thln. Wasser löslich, bei 100° in 600 Theilen. (RAMMELSBERG) (29). Bei 130° entweicht das Krystallwasser. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Sauerstoff und Jod, und es bleibt ein vierbasisches Perjodat.

Bariumperjodat, überjodsaures Barium. Das neutrale Salz ist nicht bekannt.

1. Basisches Perjodat, $Ba(JO_4)_2$, $BaO + 3H_2O$. Weisser Niederschlag,

beim Mischen der etwas angesäuerten Lösung des entsprechenden Natriumsalzes mit Barythydrat. Bei Rothgluth tritt folgende Zersetzung ein:

$$5(Ba_2J_2O_9, 3H_2O) = 2(Ba_5J_2O_{12}) + 6J + 21O + 15H_2O.$$

2. Vierbasisches Perjodat, $Ba(JO_4)_2$, 4BaO, entsteht aus 1. und beim Glühen des Bariumjodats, $5(BaJ_2O_6) = Ba_5J_2O_{12} + 8J + 18O$.

Weiss, unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure. Beim Mischen dieser Lösung mit Ammoniak, oder beim Fällen einer Lösung von Natriumperjodat mit Bariumnitrat erhält man einen etwas gelatinösen Niederschlag von $Ba_5J_4O_{19} + 5H_2O$ oder $Ba_5J_2O_{12} + H_{10}J_2O_{12}$. Bei 100° entweichen Wasser und Sauerstoff (RAMMELSBERG) (32).

Bariumsulfat, schwefelsaures Barium, $BaSO_4$. — Vorkommen als Schwerspath.

Bariumsulfat fällt immer als weisser Niederschlag aus, wenn die Lösung eines Bariumsalzes mit Schwefelsäure oder einem gelösten Sulfat zusammengebracht wird. Wird die Fällung in der Kälte ausgeführt, so geht der feine Niederschlag leicht durch das Filter. Die Bildungswärme von $(BaO_2H_2aq + SO_3aq)$, welche sich aus der Neutralisationswärme und Präcipitationswärme zusammensetzt, ist gleich 36900 cal.

Zur Darstellung im Grossen wird meistens eine Chlorbariumlösung mit Schwefelsäure gefällt. Jene hat zweckmässig eine Concentration von 24 bis 25° B, diese von 30° B. Die Fällung wird in der Kälte vorgenommen. Man erhält dann eine Salzsäurelösung von 6° B. Es wird auch wohl eine Lösung von Bariumsulfid mit Natriumsulfat zersetzt. Bisweilen wird es als ein Nebenprodukt einer andern Fabrikation gewonnen.

Löslichkeit: 1 Theil bedarf 200000 bis 300000 Thle. Wasser. Bei Gegenwart von Säuren nimmt die Löslichkeit zu. 1 Thl. $BaSO_4$ löst sich in 23000 Thln. kalter und 4887 Thln. warmer Salzsäure von 1·03 Vol.-Gew., in 9273 Thln. Salpetersäure von 1·02 Vol.-Gew., in 40800 Thln. Essigsäure von 1·02 Vol.-Gew. Bei der Fällung mit Chlorbarium in der Wärme wird von diesem Salze etwas mitgerissen und kann nur sehr schwierig durch Auswaschen aus dem Niederschlage entfernt werden. Auch in concentrirten Lösungen von Ammoniaksalzen ist bei Abwesenheit von Schwefelsäure oder Sulfaten das Bariumsulfat ein wenig löslich.

Anwendung: Das künstlich dargestellte Bariumsulfat wird als Permanentweiss oder Blancfixe in der Druckerei, besonders der Tapetendruckerei, verwendet. Der Schwerspath, welcher mit Kohle leicht zu löslichem Sulfid reducirt werden kann, ist ein Hauptrohstoff zur Darstellung der Bariumverbindungen.

Bariumbisulfat, $BaSO_4$, H_2SO_4, bildet sich, wenn Bariumsulfat oder ein anderes Bariumsalz in Schwefelsäuremonohydrat gelöst wird. Wasser zersetzt das Salz. Bei 100° scheiden sich aus der Lösung nadelartige Krystalle aus, die bei 160—180° verschwinden, während sich prismatische Krystalle bilden. Beim Erkalten tritt wieder Lösung ein (TH. GARSIDE) (33).

Bariumsulfit, schwefligsaures Barium, $BaSO_3$, bildet, durch doppelte Zersetzung erhalten, ein weisses unlösliches Pulver, löst sich in einer warmen wässrigen Lösung von schwefliger Säure und krystallisirt beim Erkalten daraus in kleinen hexagonalen Prismen. Beim Erhitzen in zugeschmolzener Röhre zerfällt es in Bariumsulfat und -sulfid (RAMMELSBERG) (34).

Bariumthiosulfat (Bariumhyposulfit, unterschwefligsaures Barium, $BaS_2O_3 + H_2O$, weisser Niederschlag nach Mischung der Lösungen von Natriumthiosulfat und Bariumacetat, wobei Alkoholzusatz die völlige Ausfällung bewirkt. Verliert bei 170° Krystallwasser, bei

höherer Temperatur auch Schwefel. Bei Rothgluth ist die Zersetzung nach folgender Gleichung vollendet: $6BaS_2O_3 = BaS + 2BaSO_3 + 3BaSO_4 + 6S$ (RAMMELSBERG) (35).

Bariumdithionat, unterschwefelsaures Barium, $BaS_2O_6 2H_2O$. Beim Fällen der Lösung des dithionsauren Mangans mit Barytwasser oder Schwefelbarium erhält man eine Lösung des Bariumsalzes, welche nach der Concentration farblose Prismen liefert. Löslich in 1·1 Th. siedendem Wasser und in 4·04 Thln. Wasser von 18°; unlöslich in Alkohol, sie decrepitiren beim Erhitzen (HEEREN). Bei langsamer Verdunstung scheidet sich das Salz mit 4 Mol. Krystallwasser aus. Diese Krystalle verwittern an der Luft, indem sie 2 Mol. Wasser verlieren. Es sind Doppeldithionate von Barium mit Natrium, bezw. Magnesium dargestellt worden (SCHIFF) (36).

Bariumtrithionat, $BaS_3O_6 + 2H_2O$. Durch Sättigen der Trithionsänre mit Bariumcarbonat und Fällung durch Alkohol erhalten. Glänzend weisse Schuppen, deren Lösung leicht zersetzlich ist (KESSLER) (37).

Bariumtetrathionat, $BaS_4O_6 + 2H_2O$, grosse Tafeln, löslich in Wasser, in ähnlicher Weise wie das vorhergehende Salz dargestellt (KESSLFR).

Bariumpentathionat, $BaS_5O_6 + H_2O$. Durch doppelte Zersetzung erhalten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Eindampfen, wobei sich Krystalle bilden von der Zusammensetzung $BaS_4O_6 + BaS_5O_6 + 6H_2O$.

Bariumseleniat, selensaures Barium, $BaSeO_4$. Weisses Pulver, unlöslich in Wasser, wird durch siedende Salzsäure in Selenit umgewandelt, durch Wasserstoff in der Hitze zu Selenid reducirt.

Bariumselenit, selenigsaures Barium, $BaSeO_3$. Das neutrale Salz ist ein weisses in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver. Wcnn man eine Lösung von seleniger Säure genau mit Bariumcarbonat neutralisirt, so erhält man bei langsamer Verdunstung ein saures Salz in weissen kleinen Krystallen (BERZELIUS).

Bariumtellurat, tellursaures Barium, $BaTeO_4 + 3H_2O$. Das durch doppelte Zersetzung erhaltene neutrale Salz ist ein weisses in Wasser wenig lösliches Pulver. Das Bitellurat ist eine leichter lösliche flockige Masse, die durch fortgesetztes Waschen mit Wasser in neutrales Salz und Tellursäure zersetzt wird. Das Quadritellurat ist noch löslicher in Wasser, in der Wärme gelb (BERZELIUS).

Bariumtellurit, tellurigsaures Barium, $BaTeO_3$. Weiss, voluminös, löslich in viel Wasser. Auf trockenem Wege bereitet, sehr wenig in siedendem Wasser löslich. Durch Zersetzung des neutralen Salzes mir verdünnter Salpetersäure entsteht ein Quadritellurit, $BaTeO_3$, $3TeO_2$, welches in der Rothgluth zu einem farblosen Glase schmilzt (BERZELIUS).

Bariumsulfotellurit, $3BaS + TeS_2$, bildet sich beim Kochen der beiden Bestandtheile. Hellgelbe, wenig lösliche Prismen (BERZELIUS).

Bariumnitrat, salpetersaures Barium, $Ba(NO_3)_2$. Darstellung durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf das rohe Sulfid oder auf Witherit und Krystallisation. Bei Anwendung concentrirter Säure ist die Umsetzung nicht vollständig, indem sich auf dem Witherit eine Schicht Nitrat bildet und vom Sulfid ein Theil zu Sulfat oxydirt wird.

Das Salz krystallisirt in weissen durchsichtigen regulären Oktaëdern vom Vol.-Gew. 3·185 (KARSTEN), 3·228 (KREMERS), von bitter-salzigem Geschmack. Beim Erhitzen decrepitirt es, schmilzt und zersetzt sich bei Rothgluth in Sauerstoff, Stickstoff, Untersalpetersäure und Baryt, detonirt schwach mit brennbaren Körpern. Löslichkeit: 100 Thle. Wasser lösen

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	102°
$Ba(NO_3)_2$	5·2	7·0	9·2	11·6	14·2	17·1	20·3	23·6	27·0	30·6	32·2	34·8;

unlöslich in Alkohol und in Salpetersäure. Die Bindungswärme (Ba, O_2, N_2, O_4) beträgt 229 750, die Lösungswärme des Salzes — 9400 cal.

Es sind Doppelsalze von Bariumnitrat mit Bariumacetat, mit Kaliumnitrat, mit Bariumphosphat dargestellt worden.

Anwendung in der Feuerwerkerei.

Bariumnitrit, salpetrigsaures Barium, $Ba(NO_2)_2 + H_2O$. Darstellung durch vorsichtiges Erhitzen des Nitrates. Etwa gebildeter Baryt wird aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung scheidet sich zunächst unzersetztes Nitrat, dann das Nitrit aus. Man kann ersteres auch durch Alkohol fällen (HESS und LANG) (38). Das Salz kann auch durch Einleiten von Salpetrigsäure-Dämpfen in Barytwasser dargestellt werden; ganz rein durch Fällen einer Lösung von Silbernitrit mit Chlorbarium uud Krystallisation des Filtrats.

Das Salz krystallisirt in langen hexagonalen Prismen oder in kurzen rhombischen Prismen, ist also dimorph. Sehr löslich in Wasser, in 64 Thln. Alkohol von 94 § bei gewöhnlicher Temperatur. Bildet mit Kaliumnitrit ein leicht lösliches Doppelsalz, $Ba(NO_2)_2 + 2KNO_2 + H_2O$. Ein Nickeldoppelsalz, $2Ba(NO_2)_2 + Ni(NO_2)_2$, ist ein hellrothes Pulver, das sich in Wasser mit grüner Farbe löst.

Bariumhypophosphit, unterphosphorigsaures Barium, $Ba(H_2PO_2)_2 + H_2O$, entsteht beim Kochen von Phosphor mit Barytwasser. Glänzende, sehr biegsame Prismen, die sich am besten bilden, wenn die wässrige Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt wird. Das Krystallwasser geht bei 100° fort, das Constitutionswaser bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Die mit unterphosphoriger Säure behandelte wässrige Lösung liefert vierseitige Tafeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Im geschlossenen Gefässe erhitzt, giebt das Salz Phosphorwasserstoff aus und wird zu Bariumphosphat. Wird ein Stück Kalihydrat in die Lösung gebracht, so entwickelt sich beim Erwärmen Wasserstoff und Bariumphosphit fällt nieder (ROSE, WURTZ) (39).

Bariumphosphit, phosphorigsaures Barium, $2BaHPO_3 + H_2O$, bildet sich durch doppelte Zersetzung, löslich, beim Glühen in Phosphat sich umwandelnd.

Das saure Salz, $Ba(H_2PO_3)_2 + H_2O$, bildet sich, wenn man das vorige in phosphoriger Säure löst und langsam abdampft. Syrupartige Masse, aus der sich beim Trocknen im Vacuum kleine Krystallkörner ausscheiden, die bei 100° H_2O verlieren.

Bariumorthophosphat, orthophosphorsaures Barium,

1. Tribariumphosphat, $Ba_3(PO_4)_2 + H_2O$, durch doppelte Zersetzung mit dem entsprechenden Natriumsalz erhalten.

2. Bibariumphosphat, $BaHPO_4$ oder $Ba_2H_2(PO_4)_2$, durch doppelte Zersetzung, am besten mit dem Ammoniumsalz und Chlorbarium. Krystallinische Schuppen, löslich in 20570 Thln. Wasser von 20°, etwas löslicher in Lösungen von Ammoniaksalzen, Chlornatrium und Chlorbarium; freies Ammoniak befördert die Unlöslichkeit; leicht löslich in Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure (in 400 Thln. Essigs. von 1·032 Vol.-Gew). Aus der Lösung in Säuren fällt Ammoniak Tribariumphosphat oder dieses und das Bariumsalz; der Niederschlag enthält auch Bariumchlorid (oder -Nitrat) und Ammoniaksalz (BERZELIUS, WACKENRODER) (40)

3. Monobariumphosphat, $Ba(H_2PO_4)_2$.

Darstellung: Man löst eine der beiden vorhergehenden Verbindungen in Phosphorsäure und dampft ein. Weisse Krystalle, löslich in verdünnten Säuren, durch Wasser zersetzt in Bibariumsalz und Phosphorsäure. Aus der Lösung der genannten Salze in Phosphorsäure scheidet sich auf Zusatz von Alkohol das Salz $2BaHPO_4 + Ba(H_2PO_4)_2 + 3H_2O$ ab.

Bariumpyrophosphat, pyrophosphorsaures Barium, $Ba_2P_2O_7 + H_2O$. Pyrophosphorsäure fällt Barytwasser, ein lösliches Salz jener Säure die Bariumsalze. Weisses amorphes Pulver, sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Salpeter- und in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure. Wenn man allmählich Chlorbariumlösung in eine siedende Lösung von Natriumpyrophosphat giesst, so dass diese im Ueberschuss bleibt, so fällt ein Doppelsalz $2Na_4P_2O_7, 6Ba_2P_2O_7 + 6H_2O$ aus.

Bariummetaphosphat, metaphosphorsaures Barium.

1. Monobariummetaphosphat, $Ba(PO_3)_2$, bildet sich wahrscheinlich, wenn man Bariumcarbonat in gewöhnlicher Phosphorsäure löst, abdampft und bis zu 316° erhitzt. Weisses Pulver.

2. Bibariummetaphosphat, $Ba_2(PO_3)_4 + 4H_2O$, erhalten durch doppelte Zersetzuug mit dem entsprechenden Natriumsalz. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser, in der Wärme durch Soda sowie durch Schwefelsäure zersetzt, nicht durch conc. Salzsäure oder Salpetersäure, verliert bei 130° alles Wasser und geht durch Glühen über in

3. Tribariummetaphosphat, $Ba_3(PO_3)_6 + 6H_2O$.

Darstellung: 1 Th. Natriumsalz und 2 bis 3 Thle. Chlorbarium in conc. Lösung geben eine Flüssigkeit, die nach der Filtration rhombische Prismen absetzt. Bei 100° verlieren die Krystalle $\frac{2}{3}$ ihres Wassers, den Rest in höherer Temperatur.

4. Hexabariummetaphosphat, gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen brüchig wird, löslich in Salmiak und in Salpetersäure.

Bariumarsenit, arsenigsaures Barium. $BaHAsO_3$, in Wasser unlösliches weisses Pulver, durch Fällung erhalten.

Bariumarseniat, arsensaures Barium.

1. Tribariumarseniat, $Ba_3(AsO_4)_2$, weisser krystallinisch werdender Niederschlag. 1 Thl. erfordert zur Lösung etwa 2000 Thle. kaltes Wasser, 33000 Thle. Ammoniakwasser; etwas löslicher in Salmiak, löslich in Essigsäure (FIELD).

2. Monobariumarseniat, $BaHAsO_4 + H_2O$, durch Fällung einer Bariumlösung mit Binatriumarseniat erhalten. Krystallinische Masse, wenig löslich in Wasser, löslich in Essigsäure. Warmes Wasser zersetzt dasselbe in das saure Salz $BaH_4(AsO_4)_2$, welches sich auflöst, und in unlösliches Tribariumarseniat (MITSCHERLICH).

3. Barium-Ammoniumarseniat, $BaNH_4AsO_4 + 2H_2O$, erhalten durch Fällung einer Lösung von Bariumarseniat in Salpetersäure mit Ammoniak. Voluminöser Niederschlag, der sich bald in prismatische Krystalle verwandelt.

Bariumpyrosulfarsenit, $Ba_2As_2S_5$, erhalten durch Digestion von Arsentrisulfid As_2S_3 mit Schwefelbarium. Braunrothe, gummiartige, sehr lösliche Masse. Aus der wässrigen Lösung fällt Alkohol normales Bariumsulfarsenit, $Ba_3(AsS_3)_2$ in krystallinischen Flocken.

Bariumpyrosulfarseniat, $Ba_2As_2S_7$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bariumarseniat. Sehr löslich; die Lösung zersetzt sich beim Eindampfen. Alkohol fällt aus derselben normales Bariumsulfarseniat, $Ba_3(AsS_4)_2$, als weissen amorphen Niederschlag, während Bariummetasulfarseniat, $Ba_2(AsS_3)_2$, in Lösung bleibt.

Bariumantimoniat, $Ba(SbO_3)_2$; durch Fällen von Kaliumantimoniat mit Bariumchlorid als flockiger, krystallinisch werdender Niederschlag erhalten, in überschüssigem Bariumchlorid etwas löslich.

Bariumsulfantimoniat, $Ba_3(SbS_4)_2 + 6H_2O$, entsteht beim Lösen von frisch gefälltem Antimonpentasulfid in Schwefelbariumlösung. Alkohol fällt das Salz in weissen Nadeln, die an der Luft durch Oxydation sich rasch braun färben.

Bariumborat. Die verschiedenen Kaliumborate geben mit Chlorbarium entsprechend zusammengesetzte Niederschläge, löslich in Ammoniaksalzen und in Chlorbarium, schmelzbar.

Bariumcarbonat, $BaCO_3$. Vorkommen als Witherit, krystallisirt in rhombischen Prismen, und in compacten Massen. Technisch kann dasselbe nach dem D. Pat. 22364 von K. LIEBER aus Schwerspath dargestellt werden, indem das Pulver desselben mit 1 Aeq. Chlorcalcium, 4 Aeq. Kohle und $\frac{1}{2}$ Aeq. Eisen geglüht wird. Aus der Schmelze wird das entstandene Chlorbarium ausgelaugt. Sulfide in den Laugen werden durch Einblasen von Luft zerstört. Man leitet dann Ammoniak und Kohlensäure ein, bis alles Carbonat ausgeschieden ist. Aus

der entstandenen Salmiaklösung wird durch Aetzkalk das Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt. Das Verfahren wird auch zur Darstellung von Strontiumcarbonat aus Coelestin angewendet.

Vol.-Gew. des Bariumcarbonats 4·29. Löslich in 14000 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 15400 Thln. kochendem Wasser, leichter löslich bei Gegenwart von Kohlensäure. In dieser Lösung kann das in trocknem Zustande nicht darstellbare Bicarbonat enthalten sein. Verliert in starker Glühhitze seine Kohlensäure, leichter, wenn das Carbonat mit Kohle gemischt ist, wobei Kohlenoxyd entweicht.

Um aus dem Carbonat Permanentweiss darzustellen, beschleunigt man die Einwirkung der Schwefelsäure durch Zusatz von ein wenig Salzsäure.

Bariumthiocarbonat, thiokohlensaures, sulfokohlensaures Barium, $BaCS_3$, entsteht beim Schütteln von Schwefelkohlenstoff mit Bariumsulfidlösung als krystallinischer Niederschlag, P. THENARD *), als citronengelbe Masse bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf krystallisirtes Schwefelbarium. 1 Thl. löst sich in 66 Thln. Wasser. Beim Verdampfen der Lösung im Vacuum scheiden sich gelbe durchsichtige Krystalle aus (WALTER)**). DUMAS hat das Bariumthiocarbonat als Vertilgungsmittel der Phylloxera empfohlen.

Bariumsilicate. Die Mineralien, welche Bariumsilicat enthalten, sind oben pag. 138 aufgezählt. Durch Fällung einer verdünnten Lösung von Alkalisilicat mit Chlorbarium wird ein amorpher flockiger Niederschlag erhalten, $Ba(SiO_3)_2 + xH_2O$, der in heissem Wasser nicht ganz unlöslich, in concentrirter Salzsäure löslich ist (VON AMMON) (41). Bariumsilicat findet sich in dem sogen. Barytglas, Krystallglas, in welchem Bleioxyd durch Baryt ersetzt ist.

Analytisches Verhalten der Bariumverbindungen. Die flüchtigen Bariumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme gelbgrün. Das Spectrum dieser Flamme ist ziemlich complicirt. Charakteristisch darin sind mehrere grüne Banden. Die Löthrohrreactionen bieten nichts Eigenthümliches dar.

Reactionen der Lösungen.

Die Aetzalkalien rufen nur in concentrirten Lösungen einen weissen Niederschlag von Bariumhydroxyd hervor. Ammoniak fällt nichts.

Alkalicarbonat fällt den Baryt vollständig als weisses Bariumcarbonat. Dies ist in Chlorammonium etwas löslich.

Schwefelsäure oder lösliche Sulfate fällen vollständig als weisses Bariumsulfat, unlöslich in Wasser, wässrigen Alkalien und verdünnten Säuren. Sehr empfindliche Reaction.

Kieselfluorwasserstoffsäure: weisser krystallinischer Niederschlag, in verdünnter Salzsäure nicht löslich.

Kaliumchromat fällt gelbes Bariumchromat, löslich in Säuren.

Natriumphosphat, auch -Arseniat und -Borat: weisse, in Säuren lösliche Niederschläge.

Natriumjodat: weisser Niederschlag aus nicht allzu verdünnten Lösungen, löslich in Salzsäure.

Oxalsäure und Oxalate fällen stark verdünnte Lösungen nicht.

Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium fällen nicht; Ferro- und Ferricyankalium weiss, nur in concentrirten Lösungen.

*) P. THENARD, Compt. rend. 79, 673.

**) WALTER, Chem. News 30, pag. 28; Jahresber. 1874, pag. 235.

Unterscheidungsmittel der Barium- von den Strontium- und Calciumverbindungen: Färbung der nichtleuchtenden Flamme und Spectrum; Verhalten gegen Chromate und Kieselfluorwasserstoff. Ba-Lösungen werden durch eine Lösung von Gyps oder Strontiumsulfat getrübt. Chlorbarium ist in absolutem Alkohol weit weniger löslich, als Chlorstrontium und Chlorcalium. Aehnlich ist das Verhalten der Nitrate. Oxalsäure fällt neutrale Calciumlösungen vollständig, Bariumlösungen nicht.

Die quantitative Bestimmung des Ba geschieht am besten als Sulfat. Die schwach saure, erwärmte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, Nach dem Absetzen decantirt man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit auf ein Filter, erhitzt jenen mit Wasser, decantirt wieder und u. s. w. und bringt endlich den Niederschlag auf das Filter, wo derselbe noch mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Auf diese Weise passirt nicht leicht etwas von dem feinen Niederschlag durch die Poren des Filters. Dies soll auch dadurch vermieden werden, dass man dem Waschwasser etwas Salmiak zusetzt. Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und als $BaSO_4$ gewogen.

Wenn die Fällung mit einem löslichen Sulfat vorgenommen wird, oder wenn in der Bariumlösung viel freie Salz- oder Salpetersäure zugegen ist, so hält der Niederschlag hartnäckig Spuren von Salzen zurück, die demselben nur durch andauerndes Kochen zu entziehen sind.

Um das Barium als Carbonat zu fällen, übersättigt man die Lösung mit Ammoniak und setzt dann Ammoniumcarbonat zu. Nach mehrstündigem Absetzen bringt man den Niederschlag auf das Filter, wäscht mit ammoniakalischem Wasser aus, trocknet und glüht. Das Bariumcarbonat ist in Ammoniaksalzen ein wenig löslich.

Trennung des Ba von den Metallen, deren Sulfate löslich sind. Die leicht angesäuerte Lösung wird, wie oben angegeben, mit Schwefelsäure gefällt. Bei Gegenwart der Sulfate des Ceriums und der verwandten Metalle, des Thoriums, und des Yttriums und der Verwandten muss man reichlich verdünnte Lösungen anwenden und weniger stark erwärmen, da die Sulfate dieser Metalle in der Wärme weniger löslich sind als in der Kälte.

Trennung des Ba vom Strontium. Man fällt die Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure unter Zusatz von Alkohol und bringt den Niederschlag auf ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filter.

Trennung des Ba von Strontium und von Calcium. Die Sulfate der drei Metalle lässt man mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat oder von Kaliumbicarbonat bei einer Temperatur von nicht über 20° 12 Stunden lang digeriren. Nach dem Abgiessen wiederholt man die Operation und wäscht mit Wasser aus. Der Rückstand enthält neben Bariumsulfat die Carbonate von Strontium und Calcium, welche sich von jenem durch Lösen in Salzsäure leicht trennen lassen. Man kann auch die Lösung von Salzen der drei Metalle mit einem Ueberschuss von 3 Thln. Kaliumcarbonat und 1 Thl. -sulfat versetzen, kochen und den Niederschlag mit Salzsäure behandeln.

Weniger zu empfehlen für die Trennung der drei Basen ist die Fällung mit Kaliumchromat, da das Bariumchromat nicht ganz unlöslich ist und andererseits bei demselben leicht etwas Strontiumchromat bleibt.

Von Bleisulfat lässt das Bariumsulfat sich durch Behandlung des Gemenges mit weinsaurem Ammoniak oder Kalilauge trennen, wodurch jenes in Lösung gebracht wird.

RUD. BIEDERMANN.

Basen*). Man versteht unter Basen chemische Verbindungen, welche, in Wasser gelöst, den Lackmusfarbstoff bläuen (und die Curcuma bräunen) und welche sich mit Säuren zu Salzen vereinigen. Die letztere Reaction, welche die basische Natur eines Körpers feststellt, erlaubt gleichzeitig, die Basen in zwei verschiedene Gruppen zu theilen, da sie entweder mit oder ohne Abscheidung von Wasser verläuft.

Zu der ersten Klasse von Basen gehören die Oxyde und Hydroxyde der meisten Metalle, und eine Reihe von Verbindungen, die man als Abkömmlinge des Ammoniumoxydhydrats NH_3, H_2O auffassen kann. Zu der zweiten Klasse gehört das Ammoniak und seine zahlreichen Derivate.

Die Basen der ersten Art sind ausnahmslos sauerstoffhaltig und mit wenigen Ausnahmen (wie Kaliumhydrat, Natriumhydrat etc.) nicht unzersetzt flüchtig. Es gehören hierher die stärksten Basen, die Alkalien, welche alle andern aus ihren salzartigen Verbindungen abscheiden, aber auch viele organische Basen, wie z. B. das Tetramethylammoniumoxydhydrat, $N(CH_3)_4OH$, das Tetramethylphosphoniumoxydhydrat $P(CH_3)_4OH$, das Triäthylsulfinoxydhydrat $S(C_2H_5)_3OH$ und einige Metallammoniumverbindungen, wie das Roseocobalthydroxyd $Co_2(NH_3)_{10}(OH)_6$, das Platodiammoniumhydroxyd $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ etc. sind hierher zu rechnen.

Viele dieser Basen sind in Wasser löslich, ziehen aus der Luft Kohlensäure an, indem sie sich damit direkt zu Carbonaten vereinigen, und verseifen die Fette. Die in Wasser nicht löslichen Basen werden aus ihren Salzlösungen durch die ersteren meist ausgefällt, indem nur in einigen Fällen die ausgeschiedene Base sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst, wie z. B. Thonerde in Kali. Das letztere findet nur bei sehr schwachen Basen statt, welche mit den als Fällungsmittel angewandten Basen Verbindungen eingehen, in denen sie selbs die Rolle einer Säure übernehmen.

Die in Wasser meist löslichen Ammoniumhydroxyde werden aus ihren Salzlösungen durch Alkalien im Allgemeinen nicht abgeschieden: durch Zusatz concentrirter Alkalien fällt sogar häufig das Salz der Ammoniumbase (z. B. Tetäthylammoniumjodür) aus. Neuerdings hat man aber auch Fälle beobachtet, z. B. beim Chinolinbenzylchlorür, in denen durch das Alkali die Ammoniumbase abgeschieden wird (1). Man wird wohl annehmen dürfen, dass diese Reactionen durch die Wärmetönungen bedingt werden, d. h. durch das sogen. Prinzip der grössten Arbeit.

Zu den Basen zweiter Art gehört das Ammoniak und die davon durch Vertretung des Wasserstoffs ableitbaren Basen, die Amine, (vergl. den Artikel), ferner aber auch die Phosphine, Arsine, Stibine etc. Hierher müssen auch die wichtigen, im Pflanzenreich vorkommenden Basen, die Alkaloide (s. den Artikel) gezählt werden. Diese Basen sind entweder sauerstoffhaltig oder sauerstofffrei. Unter den ersteren sind einige, welche den Namen Alkine erhalten haben (2). Darunter versteht man tertiäre Basen, (vergl. den Artikel Amine), welche Hydroxylgruppen enthalten und in Folge dessen durch Erwärmen mit organischen Säuren in salzsaurer Lösung in die Salze neuer Basen übergehen, welche letztere Alkëine genannt werden, und aus den Alkinen durch Aufnahme der Elemente jener organischen Säuren unter Austritt von Wasser entstehen, sich also zu den Alkinen verhalten wie ein Ester zu seinem Alkohol. Zu den Alkinen gehören

*) 1) Claus und Himmelmann, Ber. 13, pag. 2045. 2) Ladenburg, Ber. chem. Ges. 14, pag. 1876 und 2406, 15, pag. 1143. Roth, Ber. 15, pag. 1149. 3) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 217, pag. 74.

nicht nur eine Reihe künstlicher Basen, sondern auch das Tropin, und es ist bemerkenswerth, dass durch Behandlung des letzteren mit Tropasäure in salzsaurer Lösung Atropin erhalten wurde (3).

Sehr wahrscheinlich ist es, dass auch einige der wichtigeren Alkaloide, namentlich Morphium und vielleicht Chinin zu dieser Klasse von Basen gezählt werden müssen.

Ein Eintheilungsprincip für die Basen bietet auch ihre Acidität. Diese wird durch die Anzahl Säureäquivalente oder Moleküle einbasischer Säuren bestimmt, welche zur Neutralisation eines Moleküls Base nöthig ist. Der Aciditätsbestimmung muss also die Molekulargewichtsbestimmung der Base vorangehen, was nicht immer beachtet worden ist.

Zu den einsäurigen Basen gehören die Hydroxyde der Alkalien, das Thalliumhydroxydul, das Ammoniak, das Hydroxylamin und viele von diesen ableitbaren Basen, z. B. Methylamin, Anilin, Morphin, Atropin etc.

Zweisäurig sind die Erdalkalien, wie Kalk und Baryt, die sogen. Diamine, wie Aethylendiamin $C_2H_4(NH_2)_2$ und Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$, das Chinin und Cinchonin etc.

Drei- und viersäurige Basen sind nur wenige bekannt. Zu den ersteren gehört das Triamidophenol, das Triamidonaphtol, ein Triamidotoluol, während die bekannten Triamidobenzole zweisäurig sind. Schon daraus geht hervor, dass jener früher für allgemein richtig gehaltene Satz, wonach die Acidität eines Amins durch die Anzahl Ammoniakmoleküle, von dem es sich ableite, direkt bestimmt werde, nicht ohne Ausnahmen ist. Noch weniger aber lässt sich ein sicherer Schluss aus der Anzahl Stickstoffatome auf die Acidität ziehen. So ist z. B. das Guanidin CH_5N_3 einsäurig. LADENBURG.

Basicität*). Der Begriff Basicität ist aus den berühmten Untersuchungen LIEBIG's (1) entstanden, die ihrerseits durch Versuche von GRAHAM (2) über die Phosphorsäure angeregt worden waren. Zur schärferen Fassung trugen spätere Arbeiten von GERHARDT (3) wesentlich bei, auch hat die Einführung des Begriffs der Atomicität noch modificirend auf den Begriff Basicität eingewirkt.

Unter Basicität versteht man heute die Anzahl Wasserstoffatome, welche in einem Molekül einer Säure durch Metallatome ersetzt werden können, d. h. man nennt eine Säure 1- 2- 3 etc. basisch, wenn in einem Molekül derselben 1- 2- 3 etc. durch Metall vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind. Die Bestimmung der Basicität einer Säure setzt hiernach die Kenntniss ihres Molekulargewichts voraus, und es ist sehr einfach, die Basicität einer Säure mit bekanntem Molekulargewicht festzustellen. Dazu genügt die Analyse des neutralen Natrium- oder Kaliumsalzes. Die Anzahl der darin vorkommenden Natrium- oder Kaliumatome giebt direkt die Basicität der Säure an.

Da es nun aber auch allgemeine Kriterien giebt, um einbasische Säuren von mehrbasischen zu unterscheiden, so kann man auch dadurch die Basicität einer Säure feststellen, und diese zur Bestimmung des Molekulargewichts verwerthen.

In vielen Fällen genügt zur Feststellung der Basicität die genaue Untersuchung der Salze einer Säure mit einatomigen Metallen. Bildet sie mit einem solchen Metall nur ein einziges Salz, so ist sie einbasisch, bildet sie zwei verschiedene Salze, ein saures und ein neutrales, so ist sie in der Regel zweibasisch, bildet

*) 1) Ann. Chem. Pharm. 26, pag. 113. 2) Ann. Chem. Pharm. 25, pag. 1. 3) Journal f. prakt. Chem. 53, pag. 460.

sie drei Salze, von denen zwei sauer und das dritte neutral ist, so ist sie meist dreibasisch etc. Doch ist diese Methode keine sichere. Es giebt einbasische Säuren, wie Fluorwasserstoffsäure und Essigsäure, welche zwei Kaliumsalze, ein saures und ein neutrales liefern, während von der zweibasischen Oxalsäure drei oder vielleicht noch mehr Kalisalze bekannt sind.

Viel sicherer als die Untersuchung der Salze führt die Untersuchung der Ester zur Bestimmung der Basicität einer Säure, worauf namentlich GERHARDT (3) hingewiesen hat.

Eine einbasische Säure liefert mit einem einatomigen Alkohol, z. B. mit gewöhnlichem Aethylalkohol nur einen einzigen neutralen Ester, während eine zweibasische Säure zwei Ester erzeugt, einen sauren und einen neutralen. Die dreibasischen Säuren geben drei Ester, wovon zwei sauer und einer neutral u. s. f.

Ist erst die Basicität einer Säure bestimmt, so ergiebt sich jetzt das Molekulargewicht derselben, wie oben die Basicität aus dem Molekulargewicht, nämlich durch die Analyse des neutralen Kalium- oder Silbersalzes. Es müssen bei der Berechnung der Formel in diesem Salz so viel Kalium- oder Silberatome angenommen werden, als die Basicität Einheiten besitzt.

Hier muss aber weiter hervorgehoben werden, dass bei der Untersuchung nach der Basicität einer Säure nicht nur die Zahl der von dieser gebildeten, ätherartigen Verbindungen in Betracht gezogen werden darf, sondern dass auch darauf geachtet werden muss, ob diese wirkliche Ester, d- h. durch Kali vollständig in Säure und Alkohol zerlegbar sind, und ob von den n gefundenen Estern wirklich n — 1 Säuren sind.

Es giebt nämlich Säuren, welche mehrere ätherartige Verbindungen bilden und doch nur einbasisch sind; dies kann eintreten bei den sogen. Alkoholsäuren (vergl. den Artikel). Hier muss neben der Basicität die Atomicität unterschieden werden.

Die Atomicität oder Atomigkeit einer Säure wird durch die Anzahl der durch Alkoholradikale vertretbaren Wasserstoffatome in einem Molekül Säure bestimmt. Sie lässt sich auch dadurch feststellen, dass man die Anzahl der durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome zu der bei der Einwirkung von Säurechloriden durch Säureradikale ersetzbaren Wasserstoffatome addirt.

Die Atomicität einer Säure ist übrigens von ihrer Basicität ganz unabhängig, (freilich niemals kleiner als diese) und es kommen alle möglichen Combinationen vor, so sind z. B. Glycolsäure und Milchsäure zweiatomig und einbasisch, die Glycerinsäure ist dreiatomig und einbasisch, die Aepfelsäure dreiatomig und zweibasisch etc. (vergl. den Artikel Alkoholsäuren).

Charakteristisch für die Alkoholsäuren ist die Bildung isomerer Aether.

Es giebt nun eine Klasse von Alkoholsäuren, die sogen. Phenolsäuren, (vergl. den Artikel) bei denen die Anzahl der durch Metall vertretbaren Wasserstoffatome grösser ist als ihre Basicität.

So bildet die einbasische (aber zweiatomige) Salicylsäure $C_7H_6O_3$ ein Salz mit zwei Atomen Natrium im Molekül $C_7H_4Na_2O_3$, das sogen. basisch salicylsaure Natrium. Charakteristisch aber für solche Salze ist es, dass sie nur durch die Einwirkung der freien Base, also z. B. des Natrons, nicht aber durch Behandlung der Säure mit dem Carbonat entstehen, und dass diese sogen. basischen Salze bei der Einwirkung von Kohlensäure wieder zerlegt werden. Ebenso wie man die Phenole von den Säuren unterscheidet, und die Phenate von den Salzen, unterscheidet man auch bei den Phenolsäuren zwischen den dem Phenol entsprechenden

Wasserstoffatomen und den eigentlich sauren. Nur die letzteren bestimmen die Basicität.

Man kann also auch bei den Phenolsäuren die obige Definition der Basicität beibehalten, wenn man unter »durch Metall vertretbaren Wasserstoffatomen« nur solche versteht, bei denen diese Vertretung bei der Einwirkung von Carbonaten stattfindet. LADENBURG.

Benzoesäure.*) Phenylcarbonsäure, Benzolcarbonsäure, $C_7H_6O_2 = C_6H_5COOH$, wurde bereits im Anfange des 17. Jahrh. von BLAISE DE VIGENÈRE (1)

*) 1) KOPP, Gesch. d. Chem. Bd. 4, pag. 359. 2) Ann. 3, pag. 249. 3) LÖW, J. prakt. Chem. N. F. 19, pag. 312. 4) WOEHLER, Ann. 67, pag. 360. 5) SELIGSOHN, Chem. Centralbl. 1861, pag. 241. 6) BLYTH u. HOFMANN, Ann. 53, pag. 302. 7) DÉPOUILLY, Jahresber. 1865, pag. 328. 8) BAEYER, Ber. 2, pag. 94. 9) CARIUS, Ann. 148, pag. 50. 10) COQUILLION, Compt. rend. 80, pag. 1089. 11) FRIEDEL u. CRAFTS, Compt. rend. 86, pag. 1368. 12) Dies. u. ADOR, Ber. 10, pag. 1854. 13) KEKULÉ, Ann. 137, pag. 178. 14) WÜRTZ, Ber. 2, pag. 81. 15) MEYER, Ann. 156, pag. 273. 16) SCHÜTZENBERGER, Zeitschr. f. Chem. N. F. 5, pag. 632. 17) LAUTEMANN, Ann. 125, pag. 9. 18) WOEHLER, Ann. 51, pag. 145. 19) GUKELSBERGER, Ann. 64, pag. 80. 20) LUDWIG, Arch. ph. (2) 107, pag. 129. 21) JOBST u. HESSE, Ann. 199, pag. 17. 22) Rad. DINGL. J. 231, pag. 538. LUNGE, ibid. 238, pag. 77. 23) LÖWE, J. prakt. Chem. 108, pag. 257. 24) MOHR, Ann. 29, pag. 177. 25) HAGER, Comment. z. Pharm. Germ. 1, pag. 43. 26) STENHOUSE, Ann. 51, pag. 486. 27) Ann. 49, pag. 245. 28) HOFMANN, Ber. d. Wiener Weltausstellung 1877, 3. Abth 431. 29) Jahresb. 1868, pag. 549. 30) LUNGE, Ber. 10, pag. 1275. 31) BODEWIG, Jahresb. 1879, pag. 675. 32) KOPP, Ann. 94, pag. 303. 33) BEILSTEIN u. REICHENBACH, Ann. 132, pag. 309; KOLBE, J. pr. Ch. N. F. 12, pag. 151. 34) MEDELEJEFF, Jahresb. 1858, pag. 274. 35) V. u. C. MEYER, Ber. 11, pag. 2258. 36) OST, J. pr. Ch. N. F. 17, pag. 232. 37) BOURGOUIN, Ber. 12, pag. 382, 2379. 38) Ders., Bull. soc. chim. 29, pag. 245. 39) SCHULTZ, Ann. 174, pag. 202. 40) MITSCHERLICH, Ann. 9. pag. 39. 41) BARTH u. SCHREDER, Ber. 12, pag. 1256. 42) BRÖNNER, Ann. 151, pag. 50. 43) GORUP-BESANEZ, Ann. 125, pag. 207. 44) CARIUS, Ann. 148, pag. 50. 45) OUDEMANS, Z. Ch. N. F. 5, pag. 84. 46) MEISSNER u. SHEPARD, Jahresb. 1866, pag. 397. 47) WOEHLER, Ann. 44, pag. 245 48) KOLBE, Ann. 118, pag. 122. HERMANN, ibid 132, pag. 75. 49) BAEYER, Ann. 140, pag. 296. 50) BERTHELOT, Jahresb. 1867, pag. 346. 51) CARIUS u. KÄMMERER, Ann. 131, pag. 153. SESTINI, Z. chem. 1870, pag. 668. KOLBE u. LAUTEMANN, Ann. 115, pag. 191. 52) PFANKUCH, J. pr. Ch. N. F. 6, pag. 110. 53) VON RICHTER, Ber. 6, pag. 876, 1348. MEYER, ibid 6, pag. 1146. 54) Ann. 151, pag. 50. 55) FRANCHIMONT u. KEKULÉ, Ber. 5, pag. 908. 56) CONRAD, Ber. 6, pag. 1395. 57) BEHR, Ber. 5, pag. 971. 58) PIRIA, Jahresb. 1856, pag. 430. 59) LIMPRICHT u. LIST, Ann. 90, pag. 209. HOFMEISTER, Ann. 159, pag. 203. 60) CAHOURS, Ann. 108, pag. 319. 61) MEYER, Ann. 156, pag. 271. 62) CARIUS, Ann. 110, pag. 210. 63) SCHARLING, Ann. 92, pag. 83. KOPP, Ann. 94, pag. 307. 64) LIEBIG u. WOEHLER, Ann. 3, pag. 274, LINNEMANN, Ann. 160, pag. 208. 65) NAUMANN, Ann. 133, pag. 200. 66) DEMARÇAY, C. rend. 76, pag. 1414. 67) GUSTAVSON, Ber. 13, pag. 157. 68) LINNEMANN, Ann. 161, pag. 28. 69) SILVA, Ann. 154, pag. 255. LINNEMANN, ibid 161, pag. 51. 70) LINNEMANN, Ann. 161, pag. 192. 71) FRIEDEL u. CRAFFT, Jahresber. 1864, pag. 460. 72) ZINKE, Ann. 152, pag. 7. 73) BECKER, Ann. 102, pag. 221. 74) HOFMANN u. CAHOURS, Ann. 102, pag. 197. 75) WÜRTZ, Jahresb. 1859, pag. 486. BODEWIG, Jahresb. 1879, pag. 676. 76) SIMPSON, Ann. 113, pag. 115. 77) REBOUL, Compt. rend. 79, pag. 169. 78) OPPENHEIM, Ann. Suppl. 6, pag. 36. 79) FRIEDEL u. SILVA, Z. Ch. N. F. 1871, pag. 489. 80) MAYER, Ann. 133, pag. 256. 81) BERTHELOT, Ann. 88, pag. 311; 92, pag. 302. TRUCHOT, Ann. 138, pag. 297. 82) BERTHELOT, Jahresber. 1855, pag. 677 u. 678; 1856, pag. 660; 1860, pag. 509. BOUCHARDAT, A. ch. (4) 27, 163. 83) KRAUT, Ann. 152, pag. 131. 84) CANNIZARO, Ann. 90, pag. 254. 85) WICKE, Ann. 102, pag. 356. 86) LIST u. LIMPRICHT, Ann. 90, pag. 191. 87) LAURENT u. GERHARDT, Ann. 75, pag. 75; 87, pag. 161. 88) GUARESCHI, Ann. 171, pag. 140. 89) ENGELHARDT u. LATSCHINOFF, Z. Ch. 1869, pag. 615. 90) NACHBAUR, Ann. 107, pag. 243. 91) DOEBNER, Ann. 210, pag. 256—265. 92) DOEBNER u.

aus Benzoeharz dargestellt und im folgenden Jahrhundert von ROUELLE und SCHEELE aus Harn gewonnen. LIEBIG und WOEHLER (2) stellten ihre Zusammensetzung fest; sie betrachteten die Säure als das Oxydhydrat des Radikals Benzoyl C_7H_5O. KOLBE fasste sie zuerst als Phenylcarbonsäure auf.

Vorkommen und Entstehung. Die Säure findet sich besonders reichlich im Benzoeharz und kommt ausserdem theils frei, theils in Form von Aethern, bisweilen neben Zimmtsäure, in anderen Harzen und Oelen vor, z. B. im Drachenblut, im Peru- und Tolubalsam, im Storax, im Zimmt- und Cassiaöl. Ausserdem ist sie in manchen Pflanzen resp. Pflanzentheilen aufgefunden, wie im Waldmeister, in der Preisselbeere (3) und im Calmus. Sie entsteht ferner im thierischen Körper und ist im Bibergeil (4) und den Nebennieren (5) der Ochsen enthalten, während sie im Harn von Pflanzenfressern in Verbindung mit Glycocoll als Hippursäure vorkommt. Von den ungemein zahlreichen Bildungsweisen der Benzoesäure werden nur die wichtigsten angeführt. Sie entsteht:

1. Durch geeignete Oxydationsmittel aus den Homologen des Benzols mit einer Seitenkette, gleichgültig, ob dieselbe intact ist oder bereits eine Umwandlung erlitten hat, also aus den zu den Kohlenwasserstoffen gehörigen Aldehyden, Alkoholen und Säuren und aus deren Abkömmlingen, z. B. aus Toluol (6), $C_6H_5CH_3$, Benzaldehyd, C_6H_5COH, Benzylalkohol, $C_6H_5CH_2{\cdot}OH$, Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, Benzylsulfhydrat, $C_6H_5CH_2SH$, Benzotrichlorid, $C_6H_5CCl_3$, Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$, Alphatoluylsäure, $C_6H_5CH_2CO_2H$ u. s. w. Analog den Homologen des Benzols verhalten sich die Abkömmlinge derselben mit einer ungesättigten Seitenkette, wie Styrol, $C_6H_5C_2H_3$, Zimmtsäure, $C_6H_5C_2H_2CO_2H$, Diphenyl, $C_6H_5C_6H_5$, u. s. w. Das geeignetste Oxydationsmittel zur Ueberführung aller dieser Substanzen in Benzoesäure ist ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder Salpetersäure.

2. Aus Benzolpolycarbonsäuren durch Abspaltung von CO_2 z. B. durch Erhitzen von phtalsaurem Kalk (7) und durch trockene Destillation von Hemimellithsäure (8)

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = C_6H_5COOH + CO_2$$

$$C_6H_3\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix} = C_6H_5COOH + 2CO_2.$$

3. Durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser:

$$C_6H_5CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5CO_2H + 3HCl.$$

4. Durch Kochen von Hippursäure mit Salzsäure oder Alkalien. Hippursäure zerfällt in Benzoesäure und Glycocoll:

$$(C_6H_5CO)NHCH_2CO_2H + H_2O = C_6H_5CO_2H + NH_2CH_2CO_2H.$$

5. Neben Phtalsäure durch Oxydation von Benzol (9) mit Braunstein und Schwefelsäure. In Berührung mit einer Platinspirale (10) werden Benzoldämpfe bereits durch den Sauerstoff der Luft, wenn auch nur in geringen Mengen in Benzoesäure übergeführt.

6. Durch direkte Synthese.

Siedendes Benzol verbindet sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit

---

WOLF, Ber. 12, pag. 661. 93) HLASIWETZ u. PFAUNDLER, Ann. 119, pag. 199. 94) HOFMANN, Ber. 11, pag. 329; 12, pag. 1373. 95) VON WAGNER, St. Jahresb. 8, pag. 345. 96) BARTH u. SCHREDER, Ber. 16, pag. 419. 97) VON ROMBURGH, Ber. 16, pag. 394. 98) TUTTSCHEFF, Ann. 109, pag. 367.

trockener Kohlensäure (11) zu Benzoesäure, mit Chlorkohlenoxyd (12) zu Benzoylchlorid:

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5CO_2H$$
$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5COCl + HCl.$$

Wird eine Lösung von Brombenzol (13) in Aether oder Benzol mit Natrium und Kohlensäure behandelt, so entsteht benzoesaures Natron:

$$C_6H_5Br + 2Na + CO_2 = C_6H_5CO_2Na + NaBr.$$

Wird ein Gemenge von Brombenzol (14) und Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam auf 100—110° erhitzt, so entsteht Benzoesäureäthyläther:

$$C_6H_5Br + ClCO_2C_2H_5 + 2Na = NaCl + NaBr + C_6H_5CO_2C_2H_5.$$

Durch Schmelzen von benzolsulfosaurem Natron (15) mit ameisensaurem Natron wird benzoesaures Natron gebildet:

$$C_6H_5SO_3Na + HCO_2Na = C_6H_5CO_2Na + SO_3{}^{Na}_{H}.$$

Durch Erhitzen von Benzol mit vierfach Chlorkohlenstoff (16) und Schwefelsäureanhydrid auf 100° und Behandlung des entstehenden Produktes mit Wasser entsteht Benzoesäure neben Salzsäure, Benzolsulfosäure und Sulfobenzid.

Durch Behandlung von Benzonitril, C_6H_5CN, welches auf verschiedenen Wegen synthetisch dargestellt werden kann (s. Benzonitril) mit Säuren oder Alkalien, wird ebenfalls Benzoesäure gebildet:

$$C_6H_5CN + 2H_2O = C_6H_5COOH + NH_3.$$

7. Chinasäure geht beim Behandeln mit Jodwasserstoff (17) fast glatt in Benzoesäure über; beim Erhitzen (18) dieser Säure über ihren Schmelzpunkt wird ebenfalls, neben anderen Substanzen, Benzoesäure gebildet, während bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid das Chlorid der Metachlorbenzoesäure erhalten wird. Die Benzoesäure entsteht ferner durch Oxydation von Eiweisskörpern (19) und von Atropin (20), sowie durch Behandlung gewisser in den Cotorinden (21) enthaltenen Substanzen mit Salzsäure oder mit schmelzendem Kali.

Darstellung. 1. Aus Benzoeharz. Die zu officinellen Zwecken benutzte Säure wird durch Sublimation (23, 24, 25) des Harzes gewonnen. Man verwendet am besten Siam-Benzoe, welche frei von Zimmtsäure ist. Das zerkleinerte Harz wird für sich oder mit Sand gemengt in ein eisernes Gefäss von ca. 5 Centim. Höhe gebracht, die Oeffnung mit porösem Papier verklebt, mit einem gut schliessenden Helm von dickem Papier oder Holz bedeckt und ganz allmählich auf 170° erwärmt. Die Ausbeute schwankt zwischen 4 und 10%. Will man dem Harze (26) die Säure vollständig entziehen, so wird dasselbe (4 Thle.) mit 1—2 Thln. Kalkhydrat und 40 Thln. Wasser kalt angerührt ganz allmählich zum Sieden erhitzt, dann auf die Hälfte eingedampft und filtrirt. Das noch heisse Filtrat, welches die Säure als benzoesauren Kalk enthält, wird mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure nach dem Erkalten durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt. Statt des Kalkes kann auch kohlensaures Natron zur Bindung der Säure angewandt werden; das so gewonnene Produkt ist jedoch stärker gefärbt. Nach WOEHLER (27) wird das Harz zur Ueberführung in Benzoesäureäthyläther mit Alkohol und rauchender Salzsäure behandelt und der Aether durch Kochen mit Kalilauge zerlegt. Auch Digestion (95) des Harzes mit starker Essigsäure ist vorgeschlagen.

2. Aus Harn (28). Man lässt Pferde- oder Kuhharn, welche Hippursäure (Benzoylglycocoll) enthalten, faulen, versetzt mit Kalkmilch und gewinnt die Säure entweder durch Zersetzen der eingedampften Lösung mit Salzsäure oder stellt nach Entfernung des überschüssigen Kalkes durch Kohlensäure, mittelst Eisenchlorid in Wasser unlösliches benzoesaures Eisen dar und zersetzt dasselbe ebenfalls durch Salzsäure. Die rohe Säure wird gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1% des verarbeiteten Harns. Die Säure ist am Geruch zu erkennen.

3. Aus Phtalsäure. Die aus Naphtalin dargestellte Säure (7), wird mit $\frac{1}{2}$ Kalkhydrat

gemengt, mehrere Stunden auf 330—350° erhitzt, wobei benzoesaurer und kohlensaurer Kalk entstehen. Nach LAURENT und CASTEHAZ (29) wird phtalsaures Ammoniak durch Destillation in Phtalimid, und dieses durch Destillation mit Kalk in Benzonitril übergeführt, welches durch Kochen mit Natronlauge in benzoesaures Natron umgewandelt wird.

$$C_6H_4{}^{COONH_4}_{COONH_4} = C_6H_4{}^{CO}_{CO}{>}NH + NH_3 + 2H_2O,$$

$$C_6H_4{}^{CO}_{CO}{>}NH = C_6H_5CN + CO_2.$$

4. Aus Toluol. Man kocht 1 Th. Benzylchlorid (30) $C_6H_5CH_2Cl$ mit 3 Thln. Salpetersäure von 35° B. und 2 Thln. Wasser, bis das Gemisch nicht mehr nach Bittermandelöl riecht. Die Säure enthält geringe Mengen einer gechlorten Benzoesäure. Sehr viel Benzoesäure wird jetzt als Nebenprodukt bei der Darstellung des Bittermandelöls gewonnen.

Eigenschaften. Die Benzoesäure bildet meist lange, biegsame, glänzende, glatte Nadeln oder Tafeln, welche dem monoklinen System (31) angehören. Sie schmilzt bei 121·4° (32) und siedet bei 249·0 unzersetzt, sublimirt jedoch bereits unter ihrem Siedepunkte. Die Dämpfe reizen zum Husten. Geringe Verunreinigungen (33) verändern den Schmelzpunkt. Spec. Gew. = 1·201 bei 21° (34). = 1·0838 bei 121·4 (Schmelzpunkt). Dampfdichte (35) gef. = 4·24, ber. = 4·22. Die reine Säure ist geruchlos, die durch Sublimation erhaltene riecht angenehm aromatisch. Die Harnbenzoesäure besitzt einen an Harn erinnernden Geruch; 1 Th. Säure löst sich bei 0° in 640 Thln. Wasser (36); 1000 Thle. (37) Wasser lösen bei 10°: 2·068, bei 40°: 5·551, bei 50°: 7.719, bei 80°: 27·250, bei 100°: 58·750 Thle. Säure. Die Lösung reagirt und schmeckt sauer. Beim Kochen verflüchtigt sich die Benzoesäure mit Wasserdämpfen (1 Grm. mit 2 Liter Wasser).

60 Thle. Aether (38) lösen bei 50°: 23·68 Thle. Säure. 100 Thle. 90$\%$ Alkohols (38) lösen bei 15°: 29·39 Thle. 100 Thle. absoluten Alkohols bei 15° 31·84 Benzoesäure. Von Schwefelsäure, fetten und flüchtigen Oelen, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton etc. wird die Säure ebenfalls leicht aufgenommen.

Umwandlungen und Zersetzungen. Wird der Dampf der Benzoesäure über glühenden Bimstein geleitet, so zerfällt sie in Kohlensäure und Benzol; durch Destillation mit Kalk (40) resp. Baryt oder durch Schmelzen mit Aetznatron (41) wird die Zersetzung noch leichter bewirkt. Kleine Mengen von Diphenyl (42) werden als Nebenprodukt erhalten. Beim Durchleiten durch ein stark erhitztes Rohr wird unter Abscheidung von Kohle, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Diphenyl gebildet. Beim Schmelzen mit Kali (96) liefert die Benzoesäure sämmtliche drei Oxybenzoesäuren (Salicylsäure in Spuren), α-Oxyisophtalsäure, p. und m. Diphenylcarbonsäure und nicht isolirte Condensationsprodukte. Oxydationsmittel wirken z. Th. nur schwierig auf die Säure ein. Ozon (43) oxydirt dieselbe grösstentheils zu Kohlensäure und Wasser. Durch Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure (44) entstehen Kohlensäure und Ameisensäure neben geringen Mengen von Phtalsäure und Terephtalsäure (45). Bleisuperoxyd (46) und verdünnte Schwefelsäure liefern etwas Bernsteinsäure. Letztere Säure (46) entsteht auch neben Hippursäure (17) als Hauptprodukt beim Durchgang der Benzoesäure durch den thierischen Organismus. Reductionsmittel wirken sehr verschieden. Durch Natriumamalgam (48) wird in saurer Lösung neben einem Körper $C_{14}H_{14}O_2$ Benzylalkohol und Benzoleïnsäure $C_7H_{10}O_2$ gebildet. Erhitzter Zinkstaub (49) reducirt zu Benzaldehyd. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff (50) wird die Säure zunächst in Toluol, bei Anwendung eines grossen Ueberschusses in Heptan, C_7H_{16} und Hexan C_6H_{14} übergeführt. Chlor und Brom bilden Substitutionsprodukte; ebenso Jod bei Gegenwart von Jodsäure. Rauchende Salpeter-

säure oder ein Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure bilden nitrirte Benzoesäuren, Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure Sulfobenzoesäure. Durch Phosphorpentachlorid resp. Zweifach Chlorschwefel wird Benzoylchlorid gebildet. Durch Destillation mit Schwefelcyankalium entsteht Benzonitril. Die Umwandlungen der Salze sind bei diesen beschrieben.

Salze der Benzoesäure (51). Die Benzoesäure ist eine ziemlich starke, einbasische Säure, welche auch übersaure Salze bildet. Sie treibt Kohlensäure aus; die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes wird jedoch durch Kohlensäure gefällt. Die Salze sind meist löslich in Wasser, viele auch in Alkohol. Thierkohle entzieht das Barium- und Natriumsalz ihren Lösungen. Besonders interessant ist das Verhalten der benzoesauren Salze beim Erhitzen für sich und mit anderen Salzen. Das Kaliumsalz liefert für sich erhitzt geringe Mengen von Diphenyl, grössere beim Erhitzen mit Phenolkalium (52). Beim Erhitzen mit ameisensaurem Kali (53), entstehen wechselnde Mengen von iso- und terephtalsaurem Kali. Dieselben Säuren werden beim Schmelzen des benzoesauren Natrons (56) für sich gebildet. Benzoesaurer Kalk (54, 55, 57) resp. Baryt liefern als Hauptprodukte Diphenylketon und kohlensaure Salze,

$$(C_6H_5CO_2)_2Ca = CO_3Ca + C_6H_5COC_6H_5.$$

Als Nebenprodukte entstehen Diphenyl und Anthrachinon. Wird das Kalksalz mit ameisensaurem Kalk (58) destillirt, so bildet sich Benzaldehyd, wird das ameisensaure Salz durch Salze der Essigsäure oder einer ihrer Homologen ersetzt, so werden gemischte Ketone erhalten z. B.

$$(C_6H_5CO_2)_2Ca + (HCO_2)_2Ca = 2CaCO_3 + 2C_6H_5COH$$
$$(C_6H_5CO_2)_2Ca + (CH_3CO_2)_2Ca = 2CaCO_3 + 2C_6H_5COCH_3.$$

Benzoesaures Kupfer (59) liefert bei der Destillation neben wenig Diphenyl hauptsächlich Phenyläther $C_6H_5OC_6H_5$ und benzoesaures Phenol, $C_6H_5CO_2C_6H_5$.

Ammoniumsalz, $C_6H_5CO_2NH_4$. Rhombische, leicht zerfliessliche Krystalle. Beim Verdunsten entsteht das saure Salz, $C_6H_5CO_2NH_4 + C_6H_5CO_2H$. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wird Benzonitril gebildet.

Kaliumsalz, $C_6H_5CO_2K + 3H_2O$, leicht verwitternde Blättchen. Mit 1 Mol. Benzoesäure entsteht ein in Wasser schwer lösliches saures Salz. Durch Einwirkung von Bromcyan (60) wird das wasserfreie Salz unter Bildung von Bromkalium, Kohlensäure und Benzonitril zersetzt.

$$C_6H_5CO_2K + CNBr = KBr + CO_2 + C_6H_5CN.$$

Natriumsalz, $C_6N_5CO_2Na + H_2O$, leicht verwitternde Nadeln. Kalksalz $(C_6H_5CO_2)_2Ca + 2H_2O$, rhombische Nadeln. 1 Thl. löst sich in 37,7 Thln. Wasser von 5°. Barytsalz, $(C_6H_5CO_2)_2Ba + 3H_2O$, harte, glänzende in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln. Zinnsalz, $(C_6H_5CO_2)_2Sn$, leicht lösliche Tafeln. Eisenoxydsalz wird durch Eisenchlorid aus löslichen Salzen als ein röthlichbrauner, voluminöser Niederschlag gefällt. Kupfersalz $(C_6H_5CO_2)_2Cu + 2H_2O$, hellblaue Nadeln oder Blättchen. Bleisalz, $(C_6H_5CO_2)_2Pb + H_2O$, in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen. Silbersalz, $(C_6H_5CO_2)Ag$, käsiger Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in glatten Nadeln krystallisirt. Dasselbe setzt sich mit Chlorkohlenoxyd (61) in Chlorsilber, Kohlensäure und Benzoylchlorid um. Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze sind in Wasser schwer lösliche krystallinische Niederschläge.

Aether der Benzoesäure. Benzoesäure-Methyläther (62, 63), $C_6H_5CO_2CH_3$, wird durch Sättigen einer Lösung von Benzoesäure in Methylalkohol mit Salzsäure, Digeriren auf dem Wasserbade, Fällung mit Wasser, Trocknen und Rectificiren dargestellt. Er entsteht auch durch Destillation von Methylalkohol, Benzoesäure und Schwefelsäure. Balsamisch riechende Flüssigkeit, welche bei 198,5° siedet. Spec. Gew. = 1·1026 bei 0°, 1·0921 bei 12·3°. Der Aether findet sich unter den Destillationsprodukten des Tolubalsams.

Benzoesäure-Aethyläther (64), $C_6H_5CO_2C_2H_5$, wurde bereits von SCHEELE dargestellt. Man gewinnt ihn analog dem Methyläther, oder stellt ihn durch Einwirkung von Alkohol auf das Chlorid resp. Anhydrid der Benzoesäure dar. Er ensteht auch beim Erhitzen von Alkohol mit Benzoesäure auf 100°. Angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 211·22° siedet. Spec. Gew. = 1·0502 bei 16°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wässriges Kali zerlegt ihn in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch in Alkohol und benzoesaures Salz. Aetzbaryt wirkt bei 150—180° in derselben Weise. Wässriges und alkoholisches Ammoniak bilden Benzamid. Durch Erhitzen mit Brom (65) bis 270° entsteht Benzoesäure und Aethylenbromid. Phosphorpentachlorid ist ohne Einwirkung. Rauchende Salpetersäure bildet hauptsächlich m-Nitrobenzoesäureäther. Mit **Titanchlorid** (66), $TiCl_4$, verbindet sich der Benzoesäureäthyläther (auch Methyläther) in verschiedenen Verhältnissen zu krystallinischen Verbindungen, welche sämmtlich durch Wasser und Alkohol unter Regeneration des Aethers zersetzt werden. Mit **Aluminiumchlorid** (67) vereinigt er sich ebenfalls zu einer krystallinischen, in Benzol löslichen Verbindung, $(C_6H_5CO_2C_2H_5)_2Al_2Cl_6$, welche durch Wasser zersetzt wird.

Benzoesäure-Propyläther (68), $C_6H_5CO_2CH_2C_2H_5$, dikflüssiges Liquidum. Siedepunkt 229.5; Spec. Gew. = 1·0316 bei 16°.

Benzoesäure-Isopropyläther (69), $C_6H_5CO_2CH(CH_3)_2$, flüssig, zerfällt bei der Destillation, in Benzoesäure und Propylen.

Benzoesäure-Butyläther (70), $C_6H_5CO_2CH_2CH_2C_2H_5$, dicke, bei 247·3° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·00 bei 20°.

Benzoesäure-Isoamyläther ist eine gegen 261° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·0039 bei 0°, 0·9925 bei 14°. **Octyläther** (72). $C_6H_5CO_2C_8H_{17}$, bei 305—306° siedende Flüssigkeit. **Cetyläther** (73), $C_6H_5CO_2{\cdot}C_{16}H_{33}$, bei 30° schmelzende in Aether leicht, in Alkohol schwer lösliche Schuppen. **Allyläther** (74), $C_6H_5CO_2C_3H_5$, bei 228° siedende Flüssigkeit.

Benzoesäure-Aethylenäther (75), $(C_6H_5CO)_2O_2C_2H_4$, aus benzoesaurem Silber und Aethylenbromid dargestellt, bildet glänzende bei 67° schmelzende Prismen. **Benzoesäure-Aethylenchlorhydrin** (76), $C_6H_5CO_2C_2H_4Cl$, ist eine bei 260—70° siedende Flüssigkeit.

Benzoesäure-Propylenäther, 1) $CH_3{}^{CH_2CO_2C_6H_5}_{CH_2CO_2C_6H_5}$ (77), aus normalem Propylenbromid und benzoesaurem Silber bildet bei 53° schmelzende Krystalle. Aus Acetonchlorid $(CH_3)_2CCl_2$ (78), und Isopropylenbromid, $CH_2BrCHBrCH_3$ (79), entstehen zwei Isomere. Ersterer bildet monokline bei 69—71° schmelzende Octaëder, letzterer ist eine zähe Flüssigkeit.

Amylenäther (80), $(C_6H_5CO_2)_2C_5H_{10}$, bei 123° schmelzende Blätter.

Benzoesäure-Glycerinäther (81, 97). Der neutrale Aether, $(C_6H_5CO_2)_3C_3H_5$, durch Erhitzen von 1 Thl. Glycerin mit 20 Thln. Benzoesäure auf 250° oder von Epichlorhydrin mit Benzoesäureanhydrid dargestellt, krystallisirt in Nadeln. Schmp. 74°. Die übrigen Aether (81) sind flüssig.

Die **Benzoesäureäther** (82) des **Erythrits**, des **Mannits**, **Dulcits**, **Pinnits**, und einiger **Zuckerarten** sind, mit Ausnahme des benzoesauren Dulcits, welcher bei 147° schmelzende Krystalle bildet, flüssige oder harzige Substanzen.

Benzoesäure-Benzyläther, $C_6H_5CO_2C_6H_5$, Bestandtheil des Perubalsams (83), wird durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzylalkohol (84) dargestellt. Weisse, bei 20° schmelzende Nadeln. Siedep. 303—304°.

Benzylidenäther (85), $(C_6H_5CO_2)_2CH{\cdot}C_6H_5$, aus Benzylidenchlorid und benzoesaurem Silber dargestellt, bildet bei 50° schmelzende Krystalle.

Benzoeäther der ein- und mehratomigen Phenole werden allgemein durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit den Phenolen bis zum Aufhören der

Salzsäureentwickelung, und Umkrystallisiren des meist festen Produktes aus Alkohol oder Aether dargestellt.

Phenyläther (87), $C_6H_5CO_2C_6H_5$, entsteht auch bei der Destillation von benzoesaurem Kupfer (86) und durch Erhitzen von Phenol (88) mit Benzamid. Lange, glänzende Säulen, welche bei 71° schmelzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch alkoholisches Kali erfolgt bereits in der Kälte Zersetzung; durch wässeriges bei 150°. Chlor und Brom substituiren den Wasserstoff im Phenyl unter Bildung krystallinischer Derivate (86). Durch Schwefelsäure entsteht als Hauptprodukt Benzoyl-p-Phenolsulfosäure, $C_6H_5CO_2C_6H_4SO_3H$, welche gut krystallisirende Salze bildet. Aus Di- und Trinitrophenol (87) und Benzoylchlorid entstehen Benzoesäuredi- und Trinitrophenyläther, gelbe rhombische resp. goldgelbe Blättchen, beide fast unlöslich in Alkohol.

Kresyläther (89), $C_6H_5CO_2C_6H_4CH_3$.

o-Kresyläther flüssig.

p-Kresyläther, sechsseitige bei 70° schmelzende Tafeln.

m-Kresyläther, weisse bei 38° schmelzende Krystallmasse. Die verschiedenen Eigenschaften der o- und p-Verbindung, werden zu Trennung des im Steinkohlentheer enthaltenen Gemenges von o- und p-Kresol benutzt.

Dibenzoyldioxybenzole, $C_6H_4{OCOC_6H_5 \atop OCOC_6H_5}$.

Dibenzoylbrenzcatechin (91), bildet grosse Blätter. Schmp. 84°.

Dibenzoylresorcin (91), bei 117° schmelzende Schuppen.

Dibenzoylhydrochinon (91), bei 199° schmelzende Nadeln. Die Chlorsubstitutionsprodukte des Resorcins und des Hydrochinons liefern ebenfalls krystallinische Benzoylderivate.

Tribenzoylphloroglucin (93), $C_6H_3O_3(COC_6H_5)_3$, bildet glänzende Schuppen, fast unlöslich in siedendem Alkohol.

Benzoylderivate (94) der Pyrogallussäure, Methyl- und Popylpyrogallussäure.

Benzoylpyrogallussäuredimethyläther, $C_6H_3{(OCH_3)_2 \atop OCOC_6H_5}$. Schmp. 118°.

Benzoylmethylpyrogallussäuredimethyläther, $C_6H_2(CH_3){(OCH_3)_2 \atop OCOC_6H_5}$. Schmelzpunkt 118—119°.

Benzoylpropylpyrogallussäuredimethyläther, $C_6H_2(C_3H_7){(OCH_3)_2 \atop OCOC_6H_5}$. Schmp. 91°.

Abkömmlinge der Benzoesäure, welche durch Umwandlung des Carboxyls entstehen.

Benzoylchlorid.*) C_6H_5COCl, wurde zuerst von LIEBIG und WOEHLER (1), durch Einleiten von Chlor in Bittermandelöl dargestellt. Es entsteht ausserdem 1. durch Einwirkung von Phosphorspentachlorid (2) resp. Trichlorid (3) auf

*) 1) Ann. 3, pag. 262—66. 2) CAHOURS, Ann. 60, pag. 255. 3) BÉCHAMP, J. pr. Ch. 68, pag. 489. 4) GERHARDT, Ann. 87, pag. 63. 5) CARIUS, Ann. 106, pag. 302. 6) FRIEDEL, Ber. 2, pag. 80. 7) REKETOFF, Ann. 109, pag. 256. 8) Ber. 10, pag. 1854. 9) LIEBEN, Ann. 178, pag. 43. 10) M. SAYTZEFF, J. pr. Ch. (2) 6, pag. 130. 11) KLINGER, Ber. 16, pag. 994. 12) LIMPRICHT, Ann. 139, pag. 323. 13) LAURENT u. GERHARDT, Compt. rend. des trav. de Chim. 1850, pag. 123. 14) CASSELMANN, Ann. 98, pag. 235. BERTRAND, Ber. 14, pag. 118. 15) CLAISEN, Ber. 14, pag. 2473. 16) CLAISEN, Ber. 10, pag. 430. HÜBNER und BUCHKA, Ber. 10, pag. 480. 17) CLAISEN, Ber. 12, pag. 626. 18) KOLBE, Ann. 98, pag. 347. 19) MIQUEL, Compt. rend. 81, pag. 1209. 20) GERHARDT, Ann. 87, pag. 57. 21) WUNDER, J. prakt. Chem. 61, pag. 498. 22) ANSCHÜTZ, Ber. 10, pag. 1882. 23) JENSSEN, Ber. 12, pag. 1495. 24) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 1612. 25) MOSLING, Ann. 118, pag. 303. 26) LOIR, Bull. soc. chim. 32, pag. 168. GREENE, Ber. 13, pag. 1139; 14, pag. 1203. 27) CHIOZZA, Ann. 84, 106; 85, pag. 231; 86, pag. 259. MALERBA, Ann. 91, pag. 102 28) BRODIE, Ann. 108, pag. 80. 29) LIEBIG u. WOEHLER, Ann. 3, pag. 268. 30) GERHARDT u. CHIOZZA, Ann. chim.

Benzoesäure, von Phosphoroxychlorid (4) und Schwefelchloriden (5) auf deren Salze, 2. durch Erhitzen von Benzoesäure und Phosphorsäureanhydrid (6) im Salzsäurestrom auf 200° oder durch Erhitzen von Benzoesäure mit Chlornatrium und saurem schwefelsaurem Natron (7), 3. durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (8) auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Zur Darstellung erhitzt man 4 Thle. geschmolzener Benzoesäure mit 7 Thln. Phosphorpentachlorid und reinigt das Produkt durch fractionirte Destillation.

Stark lichtbrechende, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 198·5° siedet und in einer Kältemischung erstarrt (9). Leicht löslich in Aether und CS_2. Spec. Gew. = 1·25 bei 15°. Das Chlorid liefert mit Wasser und Alkalien Benzoesäure resp. Salze derselben. Mit Ammoniak oder Aminen entstehen Benzamid oder Substitutionsprodukte desselben. Beim Erhitzen mit Kupferwasserstoff oder beim Ueberleiten von Benzoylchlorid und Wasserstoff über erhitzten Palladiummohr (10) wird Benzaldehyd gebildet. Natriumamalgam (11) wirkt auf eine ätherische Lösung unter Bildung von Benzil und Isobenzil ein. Durch Einwirkung von Cyan und Jodkalium entstehen Cyan- oder Jodbenzoyl. Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (12) auf 180° wird es in Benzotrichlorid, $C_6H_5CCl_3$ umgewandelt.

Das Benzoylchlorid erzeugt mit Bittermandelöl (13), mit Aluminiumchlorid und Titanchlorid (14) krystallinische Verbindungen.

Benzoylbromid (15). C_6H_5COBr, wird durch Einwirkung von Phosphortribromid (2 Mol.) auf Benzoesäure (3 Mol.) dargestellt. Wasserhelle, zwischen 218° und 219° siedende Flüssigkeit, welche bei — 24° erstarrt. Spec. Gew. = 1·57. Mit 1 Mol. Benzaldehyd entsteht eine bei 69—70° schmelzende, krystallinische Verbindung.

Benzoyljodid (1), C_6H_5COJ, entsteht durch Erhitzen von Jodkalium und Benzoylchlorid. Farblose Krystalle, welche rasch braun werden.

Benzoylfluorid (61a), C_6H_5COFl, farbloses bei 165·5° siedendes Oel, welches durch Behandlung des Chlorids mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium dargestellt wird.

Benzoylcyanid, C_6H_5COCN, wird durch Destillation von Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber erhalten (16). Weisse, bei 32·5—34° schmelzende Krystalle, welche dem monosymmetrischen System angehören (17). Siedep. 206—208°. Wird durch Alkalien in Benzoesäure und Blausäure zerlegt. Rauchende Salz-

---

Phys. 46, pag. 135. 31) DUMAS, MALAGUTI u. LEBLANC, Compt. rend. 25, pag. 734. 32) KEKULÉ, Ber. 6, pag. 113. 33) WEDDIGE, J. pr. Ch. (2) 7, pag. 100. 34) SCHWARTZ, Ann. 75, pag. 195. 35) DESSAIGNE, Ann. 82, pag. 234. 36) KLEIN u. PINNER, Ber. 10, pag. 1897; 11, pag. 10. 37) OPPENHEIM, Ber. 6, pag. 1392. 38) JACOBSEN, Ann. 157, pag. 245. WALLACH, Ber. 5, pag. 255. 39) PINNER u. KLEIN, Ber. 11, pag. 10. 40) BARTH u. SENHOFER, Ber. 9, pag. 975. 41) FISCHER u. TROSCHKE, Ber. 13, pag. 708. 42) BAUMERT u. LANDOLT, Ann. 111, pag. 5. 43) HALLMANN, Ber. 9, pag. 846. 44) HEPP u. SPIESS, Ber. 9, pag. 1424—28. 45) LIMPRICHT, Ann. 99, pag. 119. 46) NENCKI, Ber. 7, pag. 159. 47) MEDICUS, Ann. 157, pag. 44. 48) GERLICH, J. pr. Ch. (2) 13, pag. 272. 49) LOSSEN, Ann. 161, pag. 347. 50) WALDSTEIN, Ann. 181, pag. 384. 51) GÜRKE, Ann. 205, pag. 278. 52) Ders., Ann. 205, pag. 285—91. 53) LOSSEN u. ZANNI, Ann. 182, pag. 220. 54) LOSSEN, Ann. 161, pag. 347. 55) STEINER, Ann. 178, pag. 226. 56) GÜRKE, Ann. 205, pag. 279. 57) KLEIN u. TRECHMANN, Ann. 186, pag. 76 u. ff. 58) LOSSEN, Ann. 175, pag. 271. 59) EISELER, Ann. 175, pag. 326. 60) LOSSEN, Ann. 186, pag. 1. 61) PIPER, Ann. 217, pag. 1. 61a) BORODINE, Ann. 126, pag. 58. 62) KLEIN, Ann. 166, pag. 184. 63) SCHIFF u. TASSINARI, Ber. 10, pag. 1785. 64) SCHAFER, Ann. 169, pag. 111. 65) KLEIN, Ann. 161, pag. 363.

säure (16) führt es in der Kälte in Benzoylameisensäure über. Durch Zink und Salzsäure entsteht Benzaldehyd (18). Durch PCl_5 wird Phenyldichloracetonitril, $C_6H_5CCl_2CN$ (17), ein bei 223—224° siedendes Oel erhalten.

Benzoylrhodanid (19), C_6H_5COSCN oder C_6H_5CONCS, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rhodanblei. Es ist eine unter Zersetzung siedende Flüssigkeit (Siedep. im Vacuum gegen 200°) von 1·197 spec. Gew. (bei 16°). Es liefert mit Ammoniak Benzoylharnstoff.

Benzoesäureanhydrid, $\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}O$. Dasselbe entsteht 1. durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoesaures Natron (20) und dem entsprechend auch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (21) auf dieses Salz, sowie durch Erhitzen des Chlorids (22) mit Benzoesäure auf 160—220°,

$$C_6H_5COCl + C_6H_5CO_2Na = NaCl + (C_6H_5CO)_2O.$$

2. Durch Erwärmen von Chlorbenzoyl mit trocknem oxalsaurem Kali (22) oder mit entwässerter Oxalsäure (22). 3. Durch Erwärmen von Benzotrichlorid, $C_6H_5CCl_3$ (23), (1 Thl.) mit conc. Schwefelsäure (3 Thle.), welche 4·5 $\frac{0}{0}$ Wasser enthält

$$2C_6H_5CCl_3 + 3H_2O = 6HCl + (C_6H_5CO)_2O.$$

Zur Darstellung werden 6 Thle. benzoesaures Natron mit 1 Thl. Phosphoroxychlorid auf 150° erhitzt, das Produkt mit verdünnter Sodalösung gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Aether resp. Alkohol, oder durch Destillation gereinigt. Oder man erhitzt 4 Thle. Chlorid mit 1 Thl. Oxalsäure und reinigt wie angegeben.

Das Anhydrid bildet rhombische Prismen, welche bei 42° schmelzen. Siedep. 360° (22). Spec. Gew. = 1·231—1·247 bei 4° (24). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Alkohol löslich. Von heissem Wasser wird es allmählich unter Bildung von Benzoesäure zerlegt, rasch von Alkalien. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Benzoesäureäther (25). In Salzsäuregas erhitzt, zerfällt es in Benzoylchlorid und Benzoesäure. Schwefelwasserstoff (25) erzeugt neben anderen Produkten Benzoylsulfid. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Salze von anderen einbasischen Säuren oder von den Chloriden der letzteren auf benzoesaure Salze entstehen gemischte Anhydride der Benzoesäure.

Essigsäure-Benzoesäureanhydrid (26), $\begin{matrix}C_6H_5CO\\CH_3CO\end{matrix}O$, ist ein schweres Oel, welches bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid zerfällt. Die Benzoesäureanhydride (27) der Isovaleriansäure, Oenanthsäure und Pelargonsäure sind ebenfalls flüssig, diejenigen der Myristin- und Stearinsäure feste Körper.

Benzoylsuperoxyd (28), $\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}O_2$, entsteht durch Einwirkung von Bariumsuperoxyd auf Benzoylchlorid und bildet grosse, glänzende Krystalle. Wird über 100° zerzetzt unter schwacher Explosion.

Benzamid, $C_6H_5CONH_2$. Von Liebig und Woehler (29), 1832 entdeckt. Das Amid entsteht 1. durch Einwirkung von Ammoniak (29) oder kohlensaurem Ammoniak (30) auf Benzoylchlorid, von Ammoniak auf Benzoesäureäther (31) oder Anhydrid. 2. Durch Destillation von Benzoesäure mit Rhodanammonium (32), 3. Durch Kochen von Benzonitril (33) mit Kaliumsulfhydrat. 4. Durch Kochen von Hippursäure (34) mit Wasser und Bleisuperoxyd oder durch Erhitzen derselben mit trockner Salzsäure.

Zur Darstellung wird Benzoylchlorid mit kohlensaurem Ammoniak verrieben, das Produkt durch Waschen mit kaltem Wasser von den Ammonsalzen befreit und das Amid aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Monokline Krystalle (62), welche bei 128° schmelzen. Spec. Gew. (24) = 1·341 bei 4°. Das Amid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, besonders ammoniakalischem Wasser, in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, Phosphorsäureanhydrid, Phosphorpentachlorid, conc. Schwefelsäure wird es in Benzonitril übergeführt. Mit Brom entsteht ein unbeständiges Additionsprodukt. Aus der heissen salzsauren Lösung (35) krystallisirt $C_6H_5CONH_2, HCl$, in langen Prismen, welche an der Luft Salzsäure verlieren. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Wasser und Salzsäure auf Benzonitril (36). Mit Quecksilberoxyd bildet die warme wässerige Lösung des Amids eine krystallinische Verbindung, $(C_6H_5CONH)_2Hg$ (37).

Durch Auflösen von Benzamid in (38) Chloral entsteht Chloralbenzamid, $CCl_3COH, NH_2COC_6H_5$, rhombische Tafeln, welche bei 150—151° schmelzen. Dieselbe Verbindung kann durch Einleiten von Salzsäure (39) in gleiche Moleküle Benzonitril und Chloralhydrat erhalten werden. Analog dem Chloral verhält sich Butylchloral.

Butylchloralbenzamid (63), $C_4H_5Cl_3O, NH_2COC_6H_5$, bildet bei 132—33° schmelzende, in Wasser fast unlösliche Krystalle.

Dibenzamid, $(C_6H_5CO)_2NH$, wird durch Behandlung von Benzonitril (40) mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid dargestellt; es entsteht auch (neben Benzamid) durch Oxydation von Lophin (41) und durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumamid (42).

Zur Darstellung trägt man in 7 Thle. Vitriolöl und 4 Thle. Phosphorsäureanhydrid nach und nach 7 Thle. Benzonitril ein, giebt nach einigen Stunden Wasser hinzu, und krystallisirt die sich abscheidenden Krystalle aus verdünntem Alkohol um.

Rhombische, bei 148° schmelzende Nadeln, schwer löslich, selbst in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Der Imidwasserstoff ist durch Metalle, (Ag, Na), ersetzbar. Durch Erhitzen von Benzamid in Salzsäuregas auf 130° entsteht ein Hydrat (64) des Dibenzamids, $(C_6H_5CO)_2NH + 2H_2O$, Blätter, welche bei 99° schmelzen. Durch Erhitzen mit kohlensauren Alkalien zerfällt es in Benzoesäure und Ammoniak.

Derivate des Benzamids mit Kohlenwasserstoffradicalen. Die aromatische Radikale enthaltenden Derivate sind bei den entsprechenden Amiden, Amidophenolen, Hydrazinen beschrieben.

Dimethylbenzamid (43), $C_6H_5CON(CH_3)_2$, aus Benzoylchlorid und Dimethylamin in ätherischer Lösung erhalten, bildet bei 41—42° schmelzende Krystalle. Siedep. 255—257°. Es setzt sich mit Chlorkohlenoxyd nach folgender Gleichung um:

$$C_6H_5CON(CH_3)_2 + COCl_2 = C_6H_5CCl_2N(CH_3)_2 + CO_2.$$

Diäthylbenzamid (43), zwischen 280—282° siedendes Oel.

Derivate des Benzamids mit Aldehydradicalen.

Methylendibenzamid (44), $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOC_6H_5}{NHCOC_6H_5}$. Eine Lösung von 2 Mol. Benzonitril in 1 Vol. Chloroform wird mit conc. Schwefelsäure und dann unter Abkühlen mit 1 Mol. Methylal versetzt, die Masse in Wasser gegossen, das Chloroform abdestillirt und der mit Ammoniak gewaschene Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Bei 212° schmelzende Nadeln. In Wasser fast unlöslich, leicht in Aether, Alkohol etc. Durch Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Benzamid, mit conc. Säuren oder alkoholischem Kali Benzoesäure.

Aethylidendibenzamid, $CH_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOC_6H_5}{NHCOC_6H_5}$, kann analog dem vorigen

aus Benzonitril (44) und Paraldehyd dargestellt werden; es entsteht ausserdem aus Aldehydammoniak (45) und Benzoylchlorid, sowie aus Aldehyd (46) und Benzamid bei Gegenwart von Salzsäure. Bei 204° schmelzende Nadeln. Wird der Paraldehyd durch Chloral ersetzt, so entsteht das bei 257° schmelzende Trichloräthylidendibenzamid (44), $CCl_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOC_6H_5}{NHCOC_6H_5}$. Durch Oxydation von Hippursäure entsteht ein Hipparaffin genannter Körper, welcher identisch mit dem Aethylidendibenzamid zu sein scheint.

Oenanthylidendibenzamid (47), $C_7H_{14}(NHC_6H_5CO)_2$, ist eine bei 128° schmelzende Krystallmasse.

Derivate des Benzamids mit Cyan (48).

Benzoylcyanamid, $C_6H_5CONHCN$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf in Aether suspendirtes Natriumcyanamid. Höchst unbeständiges, bei seiner Bildung theilweise in Kohlensäure, Cyanamid und Benzonitril zerfallendes Produkt. Die ätherische Lösung liefert durch Polymerisation Tribenzoylmelamin $(C_6H_5CONHCN)_3$, gelbes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches bei 275° unter Zersetzung schmilzt. Dasselbe erzeugt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom neben anderen Produkten das leicht krystallisirende Dibenzoyldicyanamid $(C_6H_5CONHCN)_2$. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Schmelzpunkt 112°.

Benzoylammelin, $C_6H_5CONHC_3H_3N_4O$, bildet sich aus Benzoylchlorid und trockenem Natriumcyanamid. Braunes, in Wasser und Aether unlösliches, in Alkohol, Benzol, Alkalien und Essigsäure leicht lösliches Harz.

Hydroxylderivate des Benzamids.

Durch Einführung von Benzoyl an Stelle des Wasserstoffs im Hydroxylamin entstehen drei Arten von Verbindungen, welchen nach LOSSEN folgende Formeln zukommen.*)

COC_6H_5	COC_6H_5	COC_6H_5
NH	NH	$NCOC_6H_5$
OH	$OCOC_6H_5$	$OCOC_6H_5$
Benzhydroxamsäure.	Dibenzhydroxamsäure.	Tribenzoylhydroxylamin.

Die beiden ersten Verbindungen sind einbasische Säuren, die letztere ein neutraler Körper, welcher in drei physikalisch verschiedenen, chemisch jedoch gleichen Modifikationen existirt.

Benzhydroxamsäure (49, 95) entsteht neben Dibenzhydroxamsäure aus Benzoylchlorid und wässrigem Hydroxylamin.

Zur Darstellung wird 1 Thl. salzsaures Hydroxylamin in 8—10 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit einer zur Bindung des Chlors hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt und 3 Thle. Benzoylchlorid, unter Vermeidung stärkerer Erwärmung allmählich zugefügt. Die schwerlösliche Dibenzhydroxamsäure wird vollständig, die Benzhydroxamsäure nur zum Theil ausgeschieden. Man versetzt daher die filtrirte Lösung mit Barytwasser, und zerlegt das gut ausgewaschene Barytsalz mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure. Das Gemenge der beiden Säuren wird in kochendem Alkohol gelöst, aus welchem zuerst die Dibenzhydroxamsäure auskrystallisirt. Die in den Mutterlaugen zurückbleibende Benzhydroxamsäure wird durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt.

Die Säure bildet rhombische Tafeln oder Blättchen, welche zwischen 124° und 125° schmelzen. Sie ist ziemlich leicht, auch in kaltem Wasser (mit saurer

---

*) Die Benzhydroxamsäure kann vielleicht auch als ein den Oximidoverbindungen analoges Produkt $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NOH}{-OH}$ aufgefasst werden (s. LOSSEN, Ber. 16, pag. 873).

Reaction) löslich, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Durch Erwärmen mit Mineralsäuren zerfällt sie in Benzoesäure und Hydroxylamin. Obwohl einbasisch, bildet sie mit den Alkalien, auch mit Baryt, vorzugsweise saure Salze, welche meist gut krystallisiren. C_7H_5ONHOK, C_7H_5ONHOH in Wasser leicht lösliche Prismen. $C_7H_5ONHONa, C_7H_5ONHOH + 3H_2O$ Prismen.

Eisenchlorid bringt in der Lösung der Säure oder ihrer Alkalisalze einen dunkelrothen Niederschlag hervor, welcher im Ueberschuss des Chlorids mit tief dunkelrother Farbe löslich ist. Wird der in der Benzhydroxamsäure, $N\begin{cases}COC_6H_5\\H\\OH\end{cases}$, enthaltene Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Alkoholradikal ersetzt, so entsteht ein Benzhydroxamsäureäther, welcher sich wie eine schwache Säure verhält, jedoch nicht weiter ätherificirt werden kann, während durch Substitution eines Amidwasserstoffs eine isomere Aethersäure entsteht.

Benzhydroxamsäureäthyläther. $N\begin{cases}COC_6H_5\\H\\OC_2H_5\end{cases}$, kann sowohl durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Benzhydroxamsäure (1 Mol.) mit Aetzkali (2 Mol.) und Jodäthyl (50) (1 Mol.), als auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid (51) auf Aethylhydroxylamin erhalten werden. Dicke Tafeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmp. 64—65°. Er löst sich in Alkalien. Säuren, selbst Kohlensäure fällen ihn aus diesen Lösungen. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Benzoesäure und Aethylhydroxylamin.

Aethylbenzhydroxamsäure (52), $N\begin{cases}COC_6H_5\\C_2H_5\\OH\end{cases}$, existirt in zwei isomeren Modificationen, welche durch Einwirkung von Kali auf die isomeren α und β Dibenzhydroxamsäureäthyläther (siehe unten) gebildet werden.

$$\alpha\cdot\beta\cdot N\begin{cases}COC_6H_5\\C_2H_5\\OCOC_6H_5\end{cases} + 2KOH = \alpha\cdot\beta\cdot N\begin{cases}COC_6H_5\\C_2H_5\\OH\end{cases} + C_6H_5CO_2K$$

Die beiden Säuren gehen unter Einwirkung von alkoholischem Kali und Jodäthyl in Aethyläther über. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfallen beide in Benzoesäureäthylester und Hydroxylamin; die Aethyläther in Benzoesäureester und Aethylhydroxylamin.

α-Säure. Monokline Prismen oder Tafeln, welche bei 53,5° schmelzen. Spec. Gew. = 1,2072. In 74,2 Thle. Petroleumäther (spec. Gew. = 0,6518) löslich. Der Aethyläther siedet bei 244°.

β-Säure. Monokline Krystalle, welche bei 67,5—68° schmelzen. Spec. Gew. = 1,1867. In 45,2 Thle. Petroleumäther löslich.

Methylbenzhydroxamsäure (53). $N\begin{cases}COC_6H_5\\CH_3\\OH\end{cases}$, der Aethylverbindung analog aus Dibenzhydroxamsäuremethyläther dargestellt, bildet rectanguläre, bei 64—65° schmelzende Tafeln.

Dibenzhydroxamsäure. $N\begin{cases}COC_6H_5\\H\\OCOC_6H_5\end{cases}$, (Lossen) entsteht aus Hydroxylamin oder Benzhydroxamsäure und Benzoylchlorid. Sie wird am besten aus unreinem Hydroxylamin (54) dargestellt. Rhombische Prismen (55), welche bei 153° schmelzen. Sie ist fast unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird beim Erwärmen mit Salzsäure in Benzoesäure und Hydroxylamin zerlegt. Alkalien, auch Barytwasser bilden Benzhydroxamsäure und Benzoesäure. Bei der trocknen Destillation entstehen Kohlensäure, Benzoesäure, Benzanilid und Phenylcyanat. Die Alkalisalze krystallisiren

gut. Beim Kochen ihrer Lösungen wird neben benzoesaurem Salz und Kohlensäure Diphenylharnstoff gebildet. Wird das Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure mit Jodäthyl behandelt, so entsteht

Dibenzhydroxamsäureäthyläther (56), $N\begin{matrix}COC_6H_5\\C_2H_5\\OCOC_6H_5\end{matrix}$, und zwar in zwei, in ihren Zersetzungen gleichen, jedoch physikalisch verschiedenen Modificationen.

α-Aether. Hauptproduct. Rhombische Krystalle. Schmp. 58°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol.

β-Aether. Triklin. Schmpt. 63°. Leichter in Alkohol und Aether löslich als die α-Verbindung. Der Aether entsteht auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure.

Die Aether zerfallen beim Erhitzen in Aldehyd, Benzoesäure und Benzonitril.

Tribenzhydroxylamin (49, 55, 57, 58), $N\begin{matrix}COC_6H_5\\COC_6H_5\\OCOC_6H_5\end{matrix}$, wird durch Einwirkung von trockenem, salzsaurem Hydroxylamin auf eine Lösung von Benzoylchlorid in Toluol oder durch Erwärmen von Benzoylchlorid mit dem Silber- resp. Kaliumsalz der Dibenzhydroxamsäure dargestellt. Es entstehen drei Modificationen, welche durch Aether getrennt werden.

α) Monokline Krystalle. Leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol. Schmp. 100°. Wird durch Salzsäure leicht zerlegt.

β) Monokline Krystalle. Unlöslich in Aether und Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. leichter in heissem. Schmp. 141—142°.

γ) Monokline Krystalle. Schmp. 112°. Kann durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure in die β-Verbindung übergeführt werden.

Benzanishydroxamsäure (58) $NH(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$, durch Erwärmen von Anisylchlorid mit Benzhydroxamsäure dargestellt, krystallisirt in Prismen oder Nadeln, welche bei 131°—132° schmelzen. Die Säure wird beim Erwärmen mit Barytwasser in Anissäure und Benzhydroxamsäure zerlegt; das Kaliumsalz bildet beim Kochen mit Wasser Kohlensäure, Anissäure und Diphenylharnstoff. Bei der trockenen Destillation entsteht Kohlensäure, Anissäure und Anisanilid.

Anisbenzhydroxamsäure (58), $NH(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O$, entsteht aus Benzoylchlorid und Anishydroxamsäure. Nadeln oder Prismen, welche bei 147 bis 148° schmelzen. Durch Barytwasser wird sie in Kohlensäure, Benzoesäure und Anishydroxamsäure zerlegt; das Kaliumsalz zerfällt mit Wasser in Kohlensäure, Benzoesäure und Dianisylharnstoff. Sie zerfällt bei der trockenen Destillation in Kohlensäure, Benzoesäure und Benzoylamidoanisol.

Benzanisäthylhydroxylamin (61) existirt in fünf Modifikatienen.

1. α-Benzanishydroxamsäureäthyläther $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_2H_5)O$, aus benzanishydroxamsaurem Silber und Jodäthyl dargestellt, bildet monokline, bei 74° schmelzende Krystalle.

2. β-Benzanishydroxamsäureäthyläther wird aus Anisylchlorid und Aethylbenzhydroxamsäure dargestellt. Monokline, bei 89° schmelzende Krystalle.

3. Anisbenzhydroxamsäureäthyläther, $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_2H_5)O$, aus Anisbenzhydroxamsäure und Jodäthyl gewonnen, schmilzt bei 79°.

4. Benzäthylanishydroxylamin, $N(C_7H_5O)(C_2H_5)(C_8H_7O_2)O$, aus Anisylchlorid und dem Silbersalz von Benzhydroxamsäureäthyläther erhalten, bildet trikline, bei 64° schmelzende Krystalle.

5. Anisäthylbenzhydroxylamin, $N(C_8H_7O_2)(C_2H_5)(C_7H_5O)O$, aus Benzoylchlorid und Anishydroxamsäureäthyläther bildet monokline, bei 93°—94° schmelzende Krystalle.

Benzanisbenzhydroxylamin (60), $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O$, entsteht

in drei Modificationen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzanishydroxamsaures Silber.

α) Hauptprodukt. Kurze trikline Säulen. Schmp. 113—114°. Wird von Salzsäure leicht in Benzoesäure, Anissäure und Hydroxylamin zerlegt.

β) Rhombische Prismen, welche bei 124°—125° schmelzen.

γ) Monokline Tafeln. Schmelzp. ca. 110° (?) Durch Einwirkung von Salzsäure wird es theilweise in β-Modification umgewandelt.

Dibenzanishydroxylamin (60), $N(C_7H_5O)_2(C_8H_7O_2)O$, entsteht aus Anisylchlorid und dibenzhydroxamsaurem Silber. Zwei Modificationen.

α) Monokline Nadeln. Schmp. 110—110·5.

β) Kleine bei 109—110° schmelzende Krystalle. Die α-Moditation wird durch Salzsäure leichter als dle β-Modification in Anissäure und Dibenzhydroxamsäure zerlegt.

Anisdibenzhydroxylamin (60), $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)_2O$, entsteht in zwei Modificationen aus Benzoylchlorid und anisbenzhydroxamsaurem Silber.

α) Monokline Tafeln. Schmp. 137—137·5°.

β) Kleine Krystalle, Schmp. 109·5—110·5°. Durch Salzsäure wird α leicht, β schwierig in Benzoesäure und Benzhydroxamsäure gespalten.

Anisbenzanishydroxylamin (60), $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$, aus Anisylchlorid und anisbenzhydroxamsaurem Silber dargestellt, bildet zwei Modificationen.

α) Monokline Prismen. Schmp. 152—153°.

β) Monokline Tafeln. Schmp. 148—149°.

α-Verbindung wird leicht von Salzsäure gespalten.

Dianisbenzhydroxylamin (60), $N(C_8H_7O_2)_2(C_7H_5O)O$, wird aus Benzoylchlorid und dianishydroxamsaurem Silber dargestellt und bildet bei 147·5° schmelzende Krystalle.

Benzdianishydroxylamin, $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)_2O$, entsteht in zwei Modificationen aus Anisylchlorid und benzanishydroxamsaurem Silber.

α) Trikline Säulen. Schmp. 137·5—138·5°.

β) Trikline Tafeln, Schmp. 137.5—138°. Beide Modificationen werden leicht durch Salzsäure zerlegt.

Benzoylderivate der Oxysäuren und Amidosäuren der Fettreihe sind weiter unten beschrieben.

Substitutionsprodukte der Benzoesäure.

Chlorbenzoesäure*), $C_6H_4ClCO_2H$.

o-Chlorbenzoesäure (Chlorsalylsäure). Die wichtigsten Entstehungs-

*) 1) Chiozza, Ann. 83, pag. 317. Glutz, Ann. 143, pag. 194. 2) Emmerling, Ber. 8, pag. 880—83. 3) Henry, Ber. 2, pag. 136, 493. Richter, Ber. 4, pag. 463. 4) Klepl, Privatmitthlg. 5a) Kolbe u. Lautemann, Ann. 115, pag. 183. Beilstein u. Reichenbach, ibid 132, pag. 311. 5b) Hübner u. Uppmann, Z. Ch. 1870, pag. 293. 6a) Ost, J. pr. Ch. (2) 11, pag. 385. 6b) Kekulé, Ann. 117, pag. 188. 7) Schreib, Ber. 13, pag. 465. 8) Beilstein u. Geitner, Ann. 139, pag. 336. 9) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 146, pag. 328; 147, pag. 344. 10) Beilstein u. Wilbrand, Ann. 128, pag. 270. 11) Müller, Z. Chem. 1869, pag. 137. 12a) Field, Ann. 65, pag. 55. 12b) Otto, Ann. 122, pag. 157. 13) Hübner u. Weiss, Ber. 6, pag. 175. 14) Wroblewsky, Ann. 168, pag. 200. 15) Beilstein u. Schlun, Ann. 133, pag. 239. 16) Limpricht u. Uslar, Ann. 102, pag. 259. 17) Dies., Ann. 106, pag. 35—36. 18) Griess, Ber. 2, pag. 370. 19) Schultz, Ann. 187, pag. 260—70. 20) Otto, Ann. 122, pag. 147; 123, pag. 225. 21) Beilstein, Ann. 179, pag. 284—91. 22) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 152, pag. 232. 23) Dies., Ann. 152, pag. 225. 24) Claus u. Pfeifer, Ber. 5, pag. 658; 6, pag. 721. Claus u. Thiel, Ber. 8, pag. 948. 25) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 152, pag. 234. 26) Jannasch, Ann. 142, pag. 301. 27) Salkowsky, Ann. 163, pag. 28. 28) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 152,

weisen sind: Erhitzen von Salicylsäure mit Phosphorpentachlorid (1), Oxydation von o-Chlortoluol mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali (2) oder von o-Chlorbenzalchlorid, $C_6H_4ClCHCl_2$, mit Chromsäure und Zersetzung des o-Chlorbenzonitrils (3), $C_6H_4{}^{Cl}_{CN}$, mit Salzsäure.

Zur Darstellung (5a) wird 1 Mol. Salicylsäure oder Salicylsäureäther mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid gemischt, bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung am aufsteigenden Kühler gekocht, destillirt, das zwischen 220° und 300° übergehende durch siedendes Wasser zersetzt und von dem zurückbleibenden Oel (Chlorbenzotrichlorid, $C_6H_4ClCCl_3$) getrennt. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge von Salicylsäure und Chlorbenzoesäure, welches zur Trennung durch Digeriren mit Kalkmilch in schwer lösliches basisch salicylsaures Calcium und leicht lösliches chlorbenzoesaures Salz umgewandelt wird. Die Säure wird aus letzterem mit Salzsäure abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Auch Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen nur die Salicylsäure flüchtig ist, lässt sich zur Trennung benutzen. Nach Versuchen von KLEPL (4) wird das o-Chlorbenzotrichlorid durch Kochen mit wenig Wasser enthaltender Schwefelsäure leicht in Chlorbenzoesäure übergeführt; es lässt sich daher die Säure auch aus diesem leicht rein darzustellenden Chlorid gewinnen.

Die Säure bildet seideglänzende Nadeln, welche bei 137° schmelzen. 1 Th. löst sich bei 0° in 881 Th. Wasser. Durch Natriumamalgam (5b) wird sie in Benzoesäure, durch schmelzendes Alkali (6a) in o- und m-Oxybenzoesäure umgewandelt. Das Kalksalz ist sehr leicht löslich. (Unterschied von p- und m-Chlorbenzoesäure.)

Das Chlorid (2, 7), $C_6H_4ClCOCl$, siedet bei 235—238°.

Das Amid (6b), $C_6H_4ClCONH_2$, bildet bei 139° schmelzende Nadeln.

Das Nitril (3), C_6H_4ClCN, krystallisirt in langen bei 42—43° schmelzenden Nadeln. Siedep. 232°.

Das Anilid (6b), $C_6H_4ClCONHC_6H_5$, bildet weisse, in heissem Wasser wenig lösliche Nadeln.

m.-Chlorbenzoesäure. Ihre wichtigste Bildungsweise beruht auf der Einwirkung von Chlor resp. Chlor abgebenden Substanzen, z. B. Salzsäure und chlorsaurem Kali (12a), Salzsäure und Braunstein (13), Chlorkalk (12b), Antimonpentachlorid etc. auf Benzoesäure. Ausserdem wird sie durch Oxydation von m-Chlortoluol (14) und seiner Derivate und durch Zersetzung von m-Amidobenzoesäure (30) erhalten.

---

pag. 245. 29) HARTMANN, J. pr. Ch. (2) 12, pag. 204. 30) GRIESS, Ann. 117, pag. 13—15. 31) GRÄBE, Ann. 138, pag. 197. 33) v. RICHTER, Ber. 4, pag. 463, GRIESS, Ann. 135, pag. 121. 34) BÖTTINGER, Ber. 7, pag. 1779. 35) ZINKE, Ber. 7, pag. 1502. 36) RAHLIS, Ann. 198, pag. 102. 37) HÜBNER, OHLY u. PHILIPP, Ann. 143, pag. 257. 38) FITTIG u. KÖNIG, Ann. 144, pag. 283. MEUSEL, Z. Ch. 3, pag. 322. SCHULZ, Ann. 174, pag. 209, 216, 219. 39) HALBERSTADT, Ber. 14, pag. 907. 40) WROBLEWSKY, Ann. 168, pag. 156. 41) JACKSON, Ber. 9, pag. 931. 42) WURSTER, Ann. 176, pag. 149. 43) HÜBNER u. FRIEDBURG, Ann. 158, pag. 26. HÜBNER u. ANGERSTEIN, Ann. 158, pag. 2. HÜBNER u. PETERMANN, Ann. 149, pag. 131. 44) BARTH, Ann. 164, pag. 144. 45) HÜBNER u. ANGERSTEIN, Ann. 158, pag. 10. 46) BURGHARDT, Ber. 8, pag. 557—60. 47) LAWRIE, Ber. 10, pag. 1704—5. 48) BEILSTEIN u. GEITNER, Ann. 139, pag. 4. 50) RICHTER, Ber. 8, pag. 1422. 51) NEVILL u. WINTHER, Ber. 13, pag. 970—73. 52) REINEKE, Z. Chem. (2) 5, pag. 110. 53) SMITH, Ber. 10, pag. 1706. 54) VOLLBRECHT, Ber. 10, pag. 1708. 55) PFEIFFER, Ber. 5, pag. 656. 56) GRIESS, Ber. 4, pag. 521. 57) RICHTER, Ber. 4, pag. 553. 58) KEKULÉ, Ber. 7, pag. 1006. 59) KÖRNER, Z. Ch. (2) 4, pag. 327. 60) SCHULTZ, Ann. 207, pag. 333. 61) GROTHE, J. pr. Ch. (2) 18, pag. 324. 62) PELTZER, Ann. 136, pag. 200. 63) RICHTER, Z. Ch. (2) 5, pag. 459. 64) CLAUS u. LADE, Ber. 14, pag. 1168. 65) PATERNO u. OLIVERI, Ber. 15, pag. 1197. 66) v. RICHTER, Ber. 4, pag. 465.

Zur Darstellung (13) erhitzt man 7 Grm. Benzoesäure, 5 Grm. Braunstein und 40 Grm. rauchende Salzsäure auf 150° und reinigt die entstandene Säure durch Umkrystallisiren.

Die Säure setzt sich aus Alkohol in concentrisch gruppirten, bei 153° schmelzenden Nadeln ab. 1 Th. ist bei 0° in 2830 Th. Wasser löslich. Durch schmelzendes Kali wird sie in m-Oxybenzoesäure übergeführt. Die Salze sind meist löslich in Wasser.

Das Chlorid, welches auch durch Erhitzen von m-Sulfobenzoylchlorid (16), $C_6H_4{SO_2Cl \atop COCl}$, sowie aus Chinasäure (31) und PCl_5 entsteht, siedet bei 225°.

Das Amid (17) bildet Blättchen. Schmp. 122°.

Das Nitril (17, 18) krystallisirt in Prismen. Schmp. 40°.

p-Chlorbenzoesäure (Chlordracylsäure), entsteht durch Oxydation von p-Chlortoluol (2, 8), p-Chlor-Benzylalkohol, resp. Aldehyd, durch Zersetzung von p-Diazoamidobenzoesäure (10) mit Salzsäure, durch Behandlung von p-Chlorbenzol (11) mit Braunstein und Schwefelsäure und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Oxybenzoesäure (29).

Zur Darstellung aus p-Chlortoluol wird 1 Th. desselben mit einem Gemisch (8) von 4 Thln. dichromsaurem Kali und 6 Thln. Schwefelsäure und demselben Volumen Wasser oder mit einer Lösung von 3 Thln. übermangansaurem Kali (2) erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird zunächst das unzersetzte Chlortoluol mit Wasserdämpfen abdestillirt und bei Anwendung von Kaliumdichromat die Säure nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt. Hat übermangansaures Kali zur Oxydation gedient, so wird das Manganoxyd durch Filtration entfernt und das Kalisalz durch Salzsäure zerlegt. Hat man zur Oxydation rohes Chlortoluol (o-Chlortoluol enthaltend) angewandt, so werden die beiden Säuren durch Ueberführung in die Kalksalze (p-chlorbenzoesaures Calcium ist schwer löslich in Wasser) getrennt.

p-Chlorbenzoesäure bildet Nadeln oder Schuppen, welche bei 237° schmelzen.

Das Chlorid (2) bildet eine zwischen 220—222° siedende Flüssigkeit, das Amid (2) bei 170° schmelzende in Wasser schwer lösliche Nadeln. Anilid, bei 194° schmelzende Nadeln.

Dichlorbenzoesäure, $C_6H_3Cl_2CO_2H$.

Sämmtliche drei bekannte Modificationen dieser Säure (α, β, γ) entstehen durch Erhitzen von rohem Dichlorbenzotrichlorid (19), $C_6H_3Cl_2CCl_3$, mit Wasser auf 200°. Man trennt sie durch Ueberführung in die Barytsalze, von denen dasjenige der β-Säure am schwersten, das der γ-Säure am leichtesten löslich ist.

α-Dichlorbenzoesäure (21, 24), $\underset{1}{C_6H_3CO_2H}\underset{2}{Cl}\underset{3\ oder\ 5}{Cl}$, wird ausser auf dem bereits angeführten Wege (24) durch Chloriren von o-Chlorbenzoesäure und m-Chlorbenzoesäure resp. Benzoesäure dargestellt. Nadeln, welche bei 156° schmelzen. Sie siedet unzersetzt bei 301°. 1 Thl. löst sich bei 11° in 1193 Thle. Wasser.

Barytsalz, $(C_6H_3Cl_2CO_2)_2Ba + 3H_2O$. 100 Thl. H_2O lösen bei 16° 2,64 Thle.

Amid bildet wollige, bei 156° schmelzende Nadeln.

β-Dichlorbenzoesäure, $\underset{1}{C_6H_3CO_2H}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}$, zuerst durch Zersetzung von Dichlorhippursäure (20) mit Salzsäure dargestellt, entsteht ausserdem durch Einwirkung von Pentachlorantimon auf p-Chlorbenzoesäure (21), durch Oxydation von Dichlortoluol (23) und seiner Derivate und durch Behandlung von Benzoesäure oder m-Chlorbenzoesäure mit Chlorkalk (22), chlorsaurem Kali (21) und Salzsäure etc. und zwar neben der α-Säure. Die Trennung wird durch die Barytsalze bewerkstelligt. Glänzende Nadeln, welche bei 201° schmelzen. 1 Thl. Säure ist in 1163 Thln. Wasser löslich.

Barytsalz, $(C_6H_3Cl_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$. 100 Thl. H_2O lösen bei 18° 1·10 Thle.

Amid bildet Nadeln, welche bei 133° schmelzen.

γ-Dichlorbenzoesäure (19), Stellung unbekannt. Sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 126·5° schmelzen.

Barytsalz, $(C_6H_3Cl_2CO_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, bildet kleine Nadeln. 100 Thle. H_2O lösen bei 4° 4·7 Thle. Das Salz ist auch in Alkohol leicht löslich.

Amid bildet bei 166° schmelzende Nadeln.

Trichlorbenzoesäure, $C_6H_2Cl_3CO_2H$, ist in zwei Modificationen bekannt.

α-Trichlorbenzoesäure, $C_6H_2CO_2HClClCl$ (1, 3, 4 (?)), entsteht durch fortgesetztes Kochen von Benzoesäure oder β-Dichlorbenzoesäure (25) mit Chlorkalklösung, durch Oxydation von Trichlortoluol (26) (Schmp. 75—76°) und durch Erhitzen von Trichlorbenzotrichlorid (25) (Schmp. 82°) mit Wasser auf 250—260°. Nadeln, welche bei 163° schmelzen. In Wasser fast unlöslich.

Der Aethylester bildet bei 65°, das Amid bei 167·5° schmelzende Nadeln. Das krystallisirende Chlorid schmilzt bei 41° und siedet bei 272°.

β-Trichlorbenzoesäure (27), $C_6H_2CO_2HClClCl$ (1, 3, 4, 5), durch Zersetzung von Chrysanissäure (Dinitro-p-Amidobenzoesäure) mit rauchender Salzsäure bei 200—210° erhalten, krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche bei 203° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Chlorid bildet Nadeln, welche bei 36° schmelzen. Amid schmilzt bei 176°, Aethylester bei 86°.

Tetrachlorbenzoesäure, $C_6HCl_4CO_2H$, entsteht durch Erhitzen von Tetrachlorbenzotrichlorid (28), $C_6HCl_4CCl_3$, mit Wasser auf 280°. Sie schmilzt bei 187° und bildet ein in Nadeln krystallisirendes Barytsalz. Durch Behandlung von o-Chlorbenzoesäure (21) mit Pentachlorantimon wird ebenfalls eine Tetrachlorbenzoesäure erhalten. Es ist noch nicht fest gestellt, ob dieselbe identisch oder isomer mit der ersteren ist.

Brombenzoesäuren, $C_6H_4BrCO_2H$.

o-Brombenzoesäure, zuerst aus salpetersaurer o-Amidobenzoesäure (33) erhalten, entsteht in geringen Mengen neben der Metaverbindung durch direkte Bromirung (34) von Benzoesäure, durch Erhitzen von m-Bromnitrobenzol (66) mit Cyankalium auf 200° und durch Oxydation von o-Bromtoluol.

Zur Darstellung wird am besten o-Bromtoluol oxydirt. Das rohe (p-Bromtoluol haltige) Produkt wird mit Salpetersäure (35) (1 Vol. NO_3H, 3—4 Vol. H_2O) oder übermangansaurem Kali (36) mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt und darauf das unzersetzte Oel mit Wasserdämpfen abdestillirt. Aus der erkalteten Flüssigkeit setzt sich die Hauptmenge der p-Säure ab; aus dem mit Ammoniak neutralisirten und auf ¼ seines Vol. eingedampften Filtrat wird die o-Brombenzoesäure mit Salzsäure abgeschieden und durch Umwandlung in das leicht lösliche Barytsalz, von dem schwer löslichen p-brombenzoesauren Baryt getrennt.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln, welche bei 150° schmelzen. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen.

Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. Barytsalz, $(C_6H_4BrCO_2)_2Ba$, bildet Warzen. Methyl- und Aethylester sind flüssig.

Anilid, $C_6H_4BrCOHNC_6H_5$, krystallisirt in farblosen, bei 141—142.5° schmelzenden Nadeln.

m-Brombenzoesäure entsteht analog ihren Isomeren aus m-Amidobenzoesäure, aus m-Bromtoluol (40) und anderen m-Bromderivaten (41) des Benzols. In kleinen Mengen wird sie beim Erhitzen von m-Dibrombenzol (42), Natrium und Chlorkohlensäureester gebildet.

Zu ihrer Darstellung (43) werden 2 Mol. Brom mit 1 Mol. Benzoesäure und wenig Wasser im geschlossenen Rohr auf 100 oder 120° erhitzt, die unzersetzte Benzoesäure durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt, die Säure in das Barytsalz übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in glatten Nadeln, welche bei 155° schmelzen. Siedep. 286°. Schwer löslich in Wasser. Durch sehmelzendes Kali (44) entsteht aus Brombenzoesäure Oxybenzoesäure neben kleinen Mengen von Salicylsäure. Durch Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali auf 100° wird Brom durch Chlor ersetzt. Das Barytsalz, $(C_6H_4BrCO_2)_2Ba + 4H_2O$ ist schwer löslich in Wasser.

Methylester schmilzt bei 31—32°.
Chlorid ist ein bei 239° siedendes Oel.
Amid bildet perlmutterglänzende, bei 150° schmelzende Blättchen.
Nitril ist eine bei 38° schmelzende Krystallmasse.

p-Brombenzoesäure, Bromdracylsäure, zuerst aus p-Amidobenzoesäure (33) erhalten, wird am besten durch Oxydation von p-Bromtoluol (37) in der bei der o-Chlorbenzoesäure angegebenen Weise dargestellt. Sie entsteht ausserdem durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Benzolderivate (38), welche Brom und ein zu Carboxyl oxydirbares Radikal in der Parastellung enthalten. Interessant ist ihre Bildung aus p-Nitrobenzoesäure (39), welche beim Erhitzen mit Brom auf 270—90° als Hauptprodukte p-Brombenzoesäure und Tetrabrombenzol neben Dibrombenzol und Dibrombenzoesäure liefert. Die Säure bildet farblose, bei 251° schmelzende Nadeln. Sie sublimirt unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen wenig flüchtig.

Der Aethylester ist flüssig.

Das Barytsalz, $(C_6H_4BrCO_2)_2Ba$, bildet perlmutterartig glänzende Blättchen. Anilid, farblose Blättchen. Schmp. 197°.

Dibrombenzoesäure, $C_6H_3Br_2COOH$, ist in fünf Modificationen dargestellt, über welche theilweise sich widersprechende Angaben vorliegen.

α) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{Br}\underset{5}{Br}$, entsteht durch Oxydation von Dibromtotuol (51), aus m-Bromnitrobenzoesäure (47) (Schmp. 141°), aus Nitro-p-Dibrombenzol (50) (Schmp. 84°) mit Cyankalium und durch Einwirkung von Brom auf o-Nitrobenzoesäure (64). Glänzende, bei 151—153° schmelzende Nadeln.

β) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}$ (51) entsteht durch Oxydation von o-p-Dibromtoluol. Schmp. 168 bis 70°.

γ) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$, entsteht durch Oxydation von Dibromtoluol (Schmp. 39°) (51) aus Dibrom-p-Amidobenzoesäure (48) und aus Nitro-m-Dibrombenzol (50) (Schmp. 61°) mit Cyankalium. Bei 208—209° schmelzende Nadeln.

δ) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{Br}\underset{4\,(2)}{Br}$, entsteht durch Oxydation des entsprechenden Dibromtoluols (51). Schmp. 232—233°. Durch Erhitzen von Benzoesäure (45) mit der berechneten Menge Brom entsteht eine vielleicht mit jener identische Säure.

ε) aus p-Bromnitrobenzoesäure (46) (Schmp. 199°) und m-Bromnitrobenzoesäure (47) (Schmp. 250°) dargestellt, bildet farblose, bei 229—230° schmelzende Nadeln. Vielleicht identisch mit α.

Eine bei 146—48° schmelzende Säure ist durch Oxydation von Dibromtoluol (51) (Schmp. 27·4—27·8) und durch Einwirkung von Brom auf o-Nitrobenzoesäure (64) erhalten worden.

Tribrombenzoesäure, $C_6H_2Br_3CO_2H$. Vier Isomere.

α) entseht durch Einwirkung von Brom (52) und Wasser auf Benzoesäure oder m-Brombenzoesäure bei 140—161. Seideglänzende bei 235° schmelzende Nadeln.

β) aus Amidobrombenzoesäure (53) (Schmp. 229°) dargestellt, bildet bei 195° schmelzende Nadeln.

γ) aus Tribrom-m-Amidobenzoesäure (54) (Schmp. 170·5°) erhalten, bildet bei 186·5° schmelzende Nadeln.

δ) aus m-Bromnitrobenzoesäure (47) (Schmp. 141°) neben δ-Dibrombenzoesäure erhalten, bildet farblose, bei 178° schmelzende Nadeln.

Pentabrombenzoesäure (52), $C_6Br_5 \cdot CO_2H$, bildet sich durch Erhitzen von Brombenzoesäure, Wasser und Brom oberhalb 200°, wobei ein Theil der Säure in Pentabrombenzol und Kohlensäure zerfällt. Sie krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in Nadeln, welche bei 234—235° schmelzen.

Chlorbrombenzoesäure (55), $C_6H_3BrClCO_2H$, ist in zwei Modificationen durch Einwirkung von Brom auf o- und m-chlorbenzoesaures Silber in heisser wässriger Lösung dargestellt worden.

Brom-o-Chlorbenzoesäure, glänzende Nadeln, welche bei 151° schmelzen. Bei 21° in 380 Thln. H_2O löslich.

Brom-m-Chlorbenzoesäure, kleine bei 160° schmelzende, leicht sublimirbare Nadeln. Bei 21° in 1080 Thln. H_2O löslich.

Jodbenzoesäure, $C_6H_4JCO_2H$. Es existiren nur die Monojodsubstitutionsprodukte der Benzoesäure.

o-Jodbenzoesäure, entsteht durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelsaure o-Diazobenzoesäure (57), durch Oxydation von o-Jodtoluol (58) und durch Einwirkung von Cyankalium (57) auf m-Jodnitrobenzol (Schmp. 35 bis 36°), neben wenig p-Jodbenzoesäure. Weisse Nadeln, welche bei 157° schmelzen. Durch schmelzendes Kali entsteht Salicylsäure.

p-Jodbenzoesäure, entsteht aus p-Diazobenzoesäure (56), aus Jodtoluol (59) und p-Dijoddiphenyl (60). Farblose, bei 256° schmelzende Blättchen, welche unzersetzt sublimiren.

Der Methylester bildet lange bei 114° schmelzende Nadeln.

m-Jodbenzoesäure, bildet sich analog der entsprechenden Chlor- und Brombenzoesäure durch Erhitzen von Benzoesäure mit jodsaurem Kali (62) und Schwefelsäure oder von benzoesaurem Natron mit Jod und Jodsäure (63). m-Diazoamidobenzoesäure (61) lässt sich ebenfalls in m-Jodbenzoesäure umwandeln. Nadeln, welche bei 186—187° schmelzen.

Nitril schmilzt bei 40°.

Fluorbenzoesäure (65), $C_6H_4Fl \cdot CO_2H$, die drei isomeren Säuren entstehen durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf die entsprechenden Diazoamidobenzoesäuren.

o-Fluorbenzoesäure, bildet feine Nadeln, welche bei 117—118° schmelzen. Die Säure ist in Wasser leichter löslich als ihre Isomeren.

p-Fluorbenzoesäure, krystallisirt aus Alkohol, Aether und Benzol in glatten Nadeln, welche bei 180—181° schmelzen.

m-Fluorbenzoesäure, schmilzt bei 123—124°. Der Methylester siedet bei 192—194°.

Nitrobenzoesäure*), $C_6H_4NO_2CO_2H$. Es existiren drei Isomere, welche

*) 1) FITTICA, Ber. 8, pag. 252; 11, pag. 1207. J. pr. Ch. (2) 17, pag. 184. 2) GRIESS, Ber. 8, pag. 526. LADENBURG 8, pag. 535. HÜBNER 8, pag. 570. WIDNMANN, Ann. 193, pag. 213. CLAUS, Ber. 13, pag. 891. LIEBERMANN, Ber. 10, pag. 1036. 3) BODEWIG, B. 12, pag. 1983. 4) GRIESS, Ber. 8, pag. 526; 10, pag. 1870. 5) WIDNMANN, Ann. 193, pag. 204—5. 6) MONNET, REVERDIN u. NÖLTING, Ber. 12, pag. 443. 7) RADZISZEWSKY, Ber. 3, pag. 648. 8) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 163, pag. 134. 9) RUDOLPH, Ber. 13, pag. 311. 10) CLAISEN und SHADWELL, Ber. 12, pag. 351. 11) BÄRTHLEIN, Ber. 10, pag. 1713. 12) GLÉNARD und BOUDAULT, Ann. 48, pag. 343. 13) BEILSTEIN u. WILBRAND, Ann. 128, pag. 257 u. ff. 14) BEILSTEIN u. GEITNER, Ann. 139, pag. 335. 15) ROSENSTIEHL, Z. Ch. (2) 5, pag. 701. 16) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 163, pag. 128. 17) MICHAEL u. NORTON, Ber. 10, pag. 580. 18) HASSENPFLUG, KEKULÉ, Lehrb. III., pag. 550. 19) BEILSTEIN u. REICHENBACH, Ann. 132, pag. 141. 20) FRICKE, Ber. 7, pag. 1321. 21) MULDER, Ann. 34, pag. 298. 22) GERLAND, Ann. 91, pag. 185. 23) BERTAGNINI, Ann. 78, pag. 118. 24) BEILSTEIN u. KUHLBERG 163, pag. 136. 25) BERTAGNINI, Ann. 79, pag. 266. 26) PATERNO u. OGLIALORO, Ber. 6, pag. 1203. 27) SOCOLOFF, J. 1864, pag. 343. 28) SALKOWSKY, Ber. 10, pag. 1258. 29) CHANCEL, Ann. 72, pag. 275. 30) CLAISEN u. THOMPSON, Ber. 12, pag. 1943. 31) GERHARDT, Ann. 87, pag. 158.

sämmtlich durch direktes Nitriren von Benzoesäure entstehen. Nach Angaben von FITTICA (1) sollen bei Anwendung bestimmter Nitrirungs methoden aus der Benzoesäure noch fünf andere isomere Nitrobenzoesäuren erhalten werden, deren Existenz jedoch nach den zahlreichen und genauen Versuchen anderer Chemiker (2, 3) mehr als in Zweifel gestellt ist.

o-Nitrobenzoesäure entsteht ausser durch Nitrirung (4, 5) der Benzoesäure durch Oxydation von Orthonitroderivaten des Benzols, z. B. o-Nitrotoluol (6), o-Nitrophenylessigsäure (7), o-Nitrozimmtsäure (8), o-Nitrobenzaldehyd (9) u. a

Darstellung. 1. Aus Benzoesäure (4, 5). Ein Gemisch von 1 Thl. geschmolzener Benzoesäure und 2 Thln. Salpeter wird unter Umrühren in 3—4 Thle. concentrirter Schwefelsäure eingetragen, und darauf die Mischung so lange erwärmt, bis sich die Säuren als Oelschicht auf derselben absetzen. Die erkaltete Schicht wird gewaschen, zur Entfernung der unzersetzten Benzoesäure mit der 20fachen Menge Wasser gekocht und heiss mit Aetzbaryt neutralisirt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich zuerst die grösste Menge des m-nitrobenzoesauren Baryts in Nadeln aus. Durch wiederholtes Eindampfen der Mutterlauge, Wiederauflösen in wenig Wasser und langsames Krystallisiren erhält man grössere Krystalle von o-nitrobenzoesaurem Baryt, welche sich vermöge ihrer honiggelben Farbe und ihres süssen Geschmackes von dem p-nitrobenzoesauren Baryt trennen lassen. Zur Darstellung der Säure werden die Krystalle in Wasser gelöst, mit Salzsäure zerlegt und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Beim Nitriren der Benzoesäure entstehen 18—25 $\frac{0}{0}$ o-Nitrobenzoesäure und 2 $\frac{0}{0}$ p-Nitrobenzoesäure.

2. Aus Nitrotoluol (6). Man kocht 1 Thl. Nitrotoluol, 3 Thle. übermangansaures Kali und 100 Thle. Wasser zwei Tage am Rückflusskühler und destillirt das unzersetzte Nitrotoluol ab. Enthält das Letztere p- und m-Nitrotoluol, so werden die Säuren durch Ueberführung in die Barytsalze getrennt.

Die o-Nitrobenzoesäure bildet grosse, farblose Nadeln, Prismen oder Tafeln, welche dem triklinen System angehören. Schmp. 147°. Spec. Gew. = 1·575 bei 4°. Sie ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, jedoch leichter als ihre Isomeren. 163 Thl. H_2O lösen bei 16° 1 Thl. Säure. Die Lösung schmeckt süss. Von Alkohcl und Aether wird die Säure leicht gelöst. Durch Chromsäure wird sie leicht zu Essigsäure oxydirt.

Das Barytsalz, $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ba + 3H_2O$, bildet honiggelbe, trikline Tafeln.

Aethylester (8), $C_6H_4NO_2CO_2C_2H_5$, bildet trikline, bei 30° schmelzende Krystalle.

Chlorid (10), $C_6H_4NO_2COCl$, bildet eine gelbe Flüssigkeit, welche selbst im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirt. Dasselbe bildet mit Cyansilber ein

Cyanid (10), $C_6H_4NO_2COCN$, bei 54° schmelzende Prismen.

Amid (11), $C_6H_4NO_2CONH_2$. Bei 174° schmelzende Nadeln.

Nitril (11), $C_6H_4NO_2CN$, bildet bei 109° schmelzende Nadeln.

m-Nitrobenzoesäure ist die am längsten bekannte der drei Isomeren. Sie wurde zuerst durch Einwirkung von Salpetersäure (21), später von Salpeter-

32) BEILSTEIN u. REICHENBACH, Ann. 132, pag. 141. 33) MEDICUS, Ann. 157, pag. 47. 34) GRIESS, Ber. 7, pag. 1223—28. 35) HUBNER u. STROMEYER, Ber. 13, pag. 461. 36) CLAUS u. HALBERSTADT, Ber. 13, pag. 815. 37) WURSTER, Ann. 176, pag. 162. 38) CAHOURS, Ann. 69, pag. 241. 39) STÄDEL, Ber. 14, pag. 902. 40) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ber. 13, pag. 355. 41) MICHLER, Ann. 175, pag. 152. 42) MURETOW, Z. Ch. (2) 6, pag. 641. 43) TIEMANN u. JUDSON, Ber. 3, pag. 224. 44) Z. Ch. (2) 2, pag. 614—15. 45) HÜBNER u. WEISS, Ber. 6, pag. 175. 46) KEKULÉ, Lehrbuch III., pag. 563—64. 47) GRUBE, Ber. 10, pag. 1703. 48) WACHENDORFF, Ann. 185, pag. 275. 49) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 152, pag. 239. 50) RAHLIS, Ann. 198, pag. 109. 51) HÜBNER, OHLY u. PHILIPP, Ann. 143, pag. 233—48. 52) HÜBNER u. PETERMANN, Ann. 149, pag. 132. 53) RAVEILL, Ber. 10, pag. 1707. 54) HÜBNER u. ANGERSTEIN, Ann. 158, pag. 13. 55) SMITH, Ber. 10, pag. 1706. 56) GROTHE, J. pr. Ch. (2) 18, pag. 324. 57) GLASSNER, Ber. 8, pag. 562.

und Schwefelsäure auf Benzoesäure (4, 5, 22) dargestellt. Sie entsteht ausserdem durch Nitriren der Hippursäure (23) und Zersetzung der Nitrosäure durch HCl, und durch Oxydation von m-Nitroderivaten des Benzols mit einer kohlenstoffhaltigen Seitenkette, z. B. m-Nitrotoluol (6, 24), m-Nitrobenzaldehyd (25) u. s. w.

Zur Darstellung wird der m-nitrobenzoesaure Baryt (4, 5) (pag. 173) durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und die Lösung durch Salzsäure zerlegt.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in Blättchen, aus Alkohol in Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 140—41° (5). Spec. Gew. = 1·494 bei 4°. Die langsam abgekühlte Säure schmilzt bei 135°—136°; ihr ursprünglicher Schmelzpunkt wird jedoch durch rasches Erkalten oder durch längeres Aufbewahren wieder hergestellt. Nach BODEWIG (3) beruht diese Verschiedenheit auf der Existenz von drei physikalisch isomeren Modifikationen. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie unter Aufnahme des letzteren zu einem Oel, welches gegen 65° wieder erstarrt. Sie sublimirt bereits gegen 100°. 100 Thle. Wasser lösen bei 16°·5 0·235 Thle. Säure. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Essigsäure. Mit Cyankalium entsteht Terephtalsäure (26). Die Salze (21, 27) krystallisiren grösstentheils.

Das Kalksalz, $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ca + H_2O$, bildet mit 1 Mol. benzoesaurem Kalk (28) ein krystallinisches Doppelsalz, welches 3 Mol. H_2O enthält. Das Barytsalz, $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet dünne Prismen; es ist schwerer in Wasser löslich als die freie Säure.

Methylester (29), $C_6H_4NO_2CO_2CH_3$, bildet rhombische, bei 70° schmelzende Prismen. Siedep. 279°.

Aethylester (29), $C_6H_4NO_2CO_2C_2H_5$, monokline Krystalle. Schmp. 42°. Siedep. 298°.

Chlorid (30), $C_6H_4NO_2COCl$, aus der Säure und Phosphorpentachlorid dargestellt, erstarrt nach dem Schmelzen zu diamantglänzenden Krystallen. Schmp. 33—34°. Es siedet (unter 50—56 Millim. Druck) bei 183—84°. Beim Destilliren über Cyansilber entsteht das

m-Nitrobenzoylcyanid (30), $C_6H_4NO_2COCN$, hellgelbes Liquidum, welches unter 142—147 Millim. Druck bei 230—231·5° siedet.

m-Nitrobenzoesäureanhydrid (31), $(C_6H_4NO_2CO)_2O$, aus dem Natronsalz und Phosphoroxychlorid dargestellt, bildet eine weisse, in Alkohol und Aether fast unlösliche Masse.

m-Nitrobenzamid (32), $C_6H_4NO_2CONH_2$, aus dem Aethyläther oder dem Chlorid mit Ammoniak dargestellt, bildet gelbe Nadeln, welche bei 140—142° schmelzen. Mit Oenanthol entsteht bei 176° schmelzendes Oenanthylidennitrobenzamid (33).

m-Nitrobenzonitril (20), $C_6H_4NO_2CN$, aus dem Amid und Phosphorsäureanhydrid gewonnen, bildet farblose, bei 115° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

p-Nitrobenzoesäure, Nitrodracylsäure, wurde zuerst durch Behandlung von Toluol (12) mit Salpetersäure dargestellt. Sie entsteht in kleinen Mengen bei der Nitrirung von Benzoesäure (4, 5), durch Oxydation von p-Nitroderivaten (13, 14, 15, 16, 17) des Benzols mit einer zu Carboxyl oxydirbaren Seitenkette, vorzüglich des p-Nitrotoluols und seiner Derivate und durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf p-Nitrobenzol (18).

Zur Darstellung dient das leicht rein zubeschaffende p-Nitrotoluol (17). 1 Mol. desselben wird mit 2½ Mol. Kaliumpermanganat und 40 Thle. Wasser auf 1 Thl. Manganat gekocht.

Die Säure krystallisirt in glänzenden, bei 240° (238° WIDNMANN) schmelzenden Blättchen, welche in Nadeln sublimiren. 1 Thl. löst sich in 140 Thl. siedenden Wassers und in 1200 Thln. von 17°. Durch Oxydation mit Chromsäure (5) wird Essigsäure gebildet. Die Salze krystallisiren gut.

Das Barytsalz, $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ba + 5H_2O$, bildet gelbe, monokline Säulen. Löslich in 250 Thln. kaltem und in 8 Thln. heissem Wasser. Das Kalksalz bildet mit benzoesaurem Kalk ein Doppelsalz.

Methylester (13). $C_6H_4NO_2CO_2CH_3$, perlglänzende, bei 97° schmelzende Blättchen.

Aethylester (13), $C_6H_4NO_2CO_2C_2H_5$, bei 57° schmelzende, trikline Krystalle.

Amid (19), $C_6H_4NO_2CONH_2$, krystallisirt in Nadeln, welche bei 197—98° schmelzen. Schwer löslich in Wasser.

Nitril (20), $C_6H_4NO_2CN$, bildet perlmutterglänzende, bei 147° schmelzende Blättchen.

Dinitrobenzoesäuren, $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$. Es sind fünf Modificationen bekannt, welche durch Nitriren der drei Mononitrobenzoesäuren dargestellt werden. Die o-Nitrobenzoesäure liefert drei (α, β, γ), die p-Nitrobenzoesäure zwei (γ, ε.) und die m-Nitrobenzoesäure eine Dinitrosäure (δ).

α) o-o-Dinitrobenzoesäure (34), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, entsteht neben β und γ und neben Styphninsäure beim Nitriren von o-Nitrobenzoesäure.

Zur Darstellung trägt man 1 Thl. Säure in 10 Thle. einer gelinde erwärmten Mischung gleicher Theile Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure ein, kocht 15 Minuten und giesst das Produkt in Wasser, worauf die Säuren theils sogleich, theils nach 3—4 wöchentlichem Stehen sich abscheiden. Nach dem Waschen mit Wasser, werden die Säuren durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in Lösung gebracht und die ungleiche Löslichkeit dieser Salze in Wasser zur Trennung benutzt. Zuerst krystallisirt styphninsaurer Baryt, darauf werden die Salze der β, γ, α-Säure in der angegebenen Reihenfolge abgeschieden.

Weisse Nadeln, welche bei 202° schmelzen. Leicht löslich in heissem Wasser. Die Säure zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure und m-Dinitrobenzol. Durch Zink und Salzsäure wird sie unter Abspaltung von Kohlensäure in m-Phenylendiamin (Schmp. 63°) umgewandelt.

Barytsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2CO_2)_2Ba + 2H_2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser.

β) o-m-Dinitrobenzoesäure (34), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NO_2}\underset{5}{NO_2}$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in farblosen Prismen, welche bei 177° schmelzen.

Barytsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$, ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser.

γ) o-p-Dinitrobenzoesäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$, entsteht ausser aus o-Nitrobenzoesäure (34) beim Behandeln von p-Nitrobenzoesäure (35, 36) mit Salpeter- und Schwefelsäure neben der ε-Säure, und durch Erhitzen von Dinitrotoluol (37) (Schmp. 70·5°) mit Salpetersäure auf 160°.

Glänzende Nadeln, oder rhombische Tafeln und Prismen, welche bei 179° schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 1·849 Thle. Säure. Sie liefert mit Zinn und Salzsäure ebenfalls m-Phenylendiamin.

Barytsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2CO_2)_2Ba + 3H_2O$, ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

δ) m-m-Dinitrobenzoesäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{NO_2}$, die zuerst bekannte Dinitrobenzoesäure, von CAHOURS (38) dargestellt. Sie entsteht durch Kochen von Benzoesäure oder m-Nitrobenzoesäure mit Salpetersäure und Schwefelsäure, und durch Oxydation von Dinitrotoluol (39), (Schmp. 91—92°) oder von α und β-Dinitronaphtalin (40).

Zur Darstellung kocht man Benzoesäure (41, 42) mit 4 Thln. rother rauchender Salpetersäure und 2 Thln. conc. Schwefelsäure.

Sie krystallisirt aus Wasser in quadratischen Tafeln. Schmp. 204—205°. Durch Zinn und Salzsäure wird Diamidobenzoesäure gebildet.

Barytsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2CO_2)_2Ba + 5H_2O$, bildet warzige Krystalle. Aethyläther, $C_6H_3(NO_2)_2CO_2C_2H_5$, bildet seideglänzende, bei 91° schmelzende Nadeln.

Dinitrobenzamid, $C_6H_3(NO_2)_2CONH_2$, gelblich gefärbte Krystalle. Schmp. 180°.

ε) m-p-Dinitrobenzoesäure (36), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$. Ihre Entstehung wurde bei der γ-Säure erwähnt. Zur Trennung der beiden Säuren dienen die Barytsalze und die verschiedene Löslichkeit der Säuren in Wasser. Schmp. 161°. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 0·673 Thle. Säure.

Trinitrobenzoesäure, $C_6H_2(NO_2)_3CO_2H$ (43), durch mehrwöchentliches Erhitzen von Trinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure auf 100° dargestellt, krystallisirt aus Wasser in rhombischen Prismen, welche bei 190° schmelzen.

Chlornitrobenzoesäuren: $C_6H_3ClNO_2CO_2H$.

Man kennt sechs isomere Säuren dieser Zusammensetzung.

1. α) o-Chlor m-Nitrobenzoesäure (44), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{Cl}\underset{3\ oder\ 5}{NO_2}$, entsteht durch Eintragen von o-Chlorbenzoesäure in rauchende Salpetersäure. Seideglänzende bei 164—165° schmelzende Nadeln. Reductionsmittel führen sie in m-Amidobenzoesäure über.

Barytsalz, $(C_6H_3ClNO_2CO_2)_2Ba + H_2O$, bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.
Aethylester, $C_6H_3ClNO_2CO_2C_2H_5$. Schmp. 28—29°.

2. m-Chlornitrobenzoesäuren. Beim Nitriren von m-Chlorbenzoesäure (44, 45, 46) entstehen zwei isomere β und γ-Chlornitrosäuren, welche durch Ueberführung in die Barytsalze getrennt werden. Eine dritte m-Chlornitrobenzoesäure (δ) wird aus m-Nitro-m-Amidobenzoesäure durch Substitution des Amids durch Chlor erhalten.

β) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{Cl}\underset{6}{NO_2}$ (45) krystallisirt aus der ätherischen Lösung in Prismen, welche bei 135° schmelzen. Die Säure kann in Chlorsalicylsäure übergeführt werden.

Barytsalz, $(C_6H_3ClNO_2CO_2)_2Ba + 3H_2O$, bildet leicht lösliche Nadeln.
Der Aethylester ist flüssig. Siedep. 282°.

γ) $C_6H_3\underset{1}{CO_2}\underset{5}{Cl}\underset{6}{NO_2}$. Verfilzte Nadeln (46), welche bei 104° schmelzen. (Nach andern Angaben bei 217° resp. 225°). Schwerer in Wasser löslich als die β-Säure.

δ) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{Cl}\underset{5}{NO_2}$ (47), kleine, bei 147° schmelzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

3. ε) p-Chlor-m-Nitrobenzoesäure (44), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{Cl}\underset{5}{NO_2}$, entsteht durch Nitriren von p-Chlorbenzoesäure und durch Oxydation von Chlor-p-Nitrotoluol. Kleine bei 181° schmelzende Nadeln, schwer löslich in Wasser. Sie kann in m-Amidobenzoesäure übergeführt werden.

Barytsalz, $(C_6H_3ClNO_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln.
Aethylester, $C_6H_3ClNO_2CO_2C_2H_5$, bei 59° schmelzende Nadeln.

4. ζ) Chlor-p-Nitrobenzoesäure (48), durch Oxydation von Chlornitrotoluol (Schmp. 64—65°) dargestellt bildet bei 136—137° schmelzende in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Trichlornitrobenzoesäure (49), $C_6HCl_3NO_2CO_2H$, durch Erhitzen von Trichlorbenzoesäure (Schmp. 163°) mit Salpeter-Schwefelsäure gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 220° schmelzen. In Wasser schwer löslich. Das in Wasser ebenfalls schwer lösliche Barytsalz enthält 2 Mol. H_2O.

Bromnitrobenzoesäuren, $C_6H_3BrNO_2CO_2H$, werden analog den Chlorverbindungen dargestellt.

1. (α) o-Brom-m-nitrobenzoesäure (50), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{Br}\underset{5}{NO_2}$, entsteht durch Nitriren von o-Brombenzoesäure. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln,

welche bei 179°—180° schmelzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird sie z. Th. in p-Nitranilin umgewandelt.

Aethyläther, $C_6H_3BrNO_2CO_2C_2H_5$ schmilzt bei 65—66°.

2. m-Brom-o-Nitrobenzoesäure (51, 52), entsteht in zwei Modificationen (β, γ) durch Nitriren von m-Brombenzoesäure in der Kälte. Die Schwerlöslichkeit des β-bromnitrobenzoesauren Natrons wird zur Trennung benutzt.

β) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{Br}\underset{6}{NO_2}$, krystallisirt aus Wasser in glänzenden, bei 140—141° schmelzenden, monoklinen Säulen. Sie ist in die α-Dibrombenzoesäure (Schmelzpunkt 151—152°) übergeführt worden.

Aethyläther bildet glänzende, bei 55° schmelzende Säulen.

γ) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{5}{Br}\underset{6}{NO_2}$, krystallisirt aus Wasser in grossen, monoklinen Krystallen, welche bei 250° schmelzen.

Aethyläther bildet bei 135° schmelzende Säulen.

3. δ) p-Brom-m-Nitrobenzoesäure (51, 53), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{Br}\underset{5}{NO_2}$, wird durch Behandlung von p-Brombenzoesäure und durch Oxydation des bei 34° schmelzenden Nitrobromtoluols dargestellt. Feine bei 199° schmelzende Nadeln. Wird durch Reductionsmittel in m-Amidobenzoesäure übergeführt.

Aethyläther bildet bei 74° schmelzende, monokline Säulen.

Dibromnitrobenzoesäure (54, 55), $C_6H_2Br_2NO_2CO_2H$, wird durch Auflösen von Dibrombenzoesäure (Schmelzp. 232—233°) in rauchender Salpetersäure dargestellt und krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, bei 162° schmelzenden Nadeln. Wird durch Reductionsmittel in o-Amidobenzoesäure umgewandelt.

Barytsalz, $(C_6H_2Br_2NO_2CO_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet seideglänzende Nadeln.

Jodnitrobenzoesäure, $C_6H_3JNO_2CO_2H$, existirt in vier Modificationen. Drei derselben entstehen durch Nitriren von m-Jodbenzoesäure und werden durch Ueberführung in die Barytsalze getrennt. α und β werden durch Reductionsmittel in o-Amidobenzoesäure übergeführt. Die vierte Modification wird aus p-Jodbenzoesäure dargestellt.

m-Jodnitrobenzoesäure (56). Die drei Säuren sind sämmtlich krystallinisch. Die Schmelzpunkte derselben sind α) 235°, β) 179°, γ) 192°. Die Barytsalze von α und γ krystallisiren mit 3 Mol., dasjenige von β mit 6 Mol. Wasser.

p-Jodnitrobenzoesäure (57), Schmelzp. 210°.

Amidobenzoesäuren*), $C_6H_4NH_2CO_2H$. Die drei isomeren Säuren entstehen durch Reduction der Nitrobenzoesäuren. Sie verbinden sich mit Basen und

*) 1) FRITSCHE, Ann. 39, pag. 76. 2) BEILSTEIN und KUHLBERG, Ann. 163, pag. 138. 3) WIDNMANN, Ann. 193, pag. 231—234. 4) COHN, Ann. 205, pag. 302. 5) HÜBNER u. PETERMANN, Ann. 149, pag. 142—48. 6) LIEBIG, Ann. 39, pag. 91. 7) BAERTHLEIN, Ber. 10, pag. 1714. 8) JACKSON, Ber. 14, pag. 885—88. 9) BEDSON u. KING, Ber. 14, pag. 263. 10) BRÜCKNER, Ann. 205, pag. 127—130. 11) GRIESS, Ber. 2, pag. 415. 12) Ders., Ber. 11, pag. 1985—88. 13) Ders., Ber. 11, pag. 2180. 14) Ders., Ber. 13, pag. 977—79. 15) Ders., J. pr. Ch. (2) 5, pag. 371, 456. 16) ZININ, BERZ. J. 26, pag. 450. 17) CHANCEL, J. 1849, pag. 359. 18) BEILSTEIN u. WILBRAND, Ann. 128, pag. 264—265. 19) BEILSTEIN u. KURBATOFF, Ber. 12, pag. 688. 20) ROSENSTIEHL, Z. Ch. (2) 5, pag. 471. 21) ibid. 4, pag. 548. 22) HÜBNER u. PETERMANN, Ann. 147, pag. 263—269. 23) BEILSTEIN u. REICHENBACH, Ann. 142, pag. 140—42. 24) FRICKE, Ber. 7, pag. 1321—22. 25) GRIESS, Ber. 1, pag. 191. 26) GRIESS, Ber. 8, pag. 861. 27) GRIESS, Ber. 8, pag. 325. 28) GRIESS, Ber. 6, pag. 586—87. 29) GRIESS, Ber. 5, pag. 1036—41. 30) FOSTER, Ann. 117, pag. 165. 31) MURETOW, Ber. 5, pag. 330. 32) GRIESS, J. pr. Ch. (2) 4,

Säuren zu Salzen. Sie werden durch salpetrige Säure in die entsprechenden Oxysäuren übergeführt.

o-Amidobenzoesäure, Anthranilsäure wurde zuerst von FRITSCHE (1) durch Einwirkung von Kali auf Indigblau dargestellt.

$$C_8H_5NO + 2H_2O + O = HCO_2H + C_6H_4NH_2CO_2H.$$

Sie entsteht ausserdem durch Reduction von o-Nitrobenzoesäure (2, 3) und ihrer Chlor, Brom, resp. Jod enthaltenden Derivate. (Siehe diese.) Bemerkenswerth ist ihre Bildung aus Phtalylhydroxylamin (4), welches beim Kochen mit Kali in o-Amidobenzoesäure und Kohlensäure zerfällt:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CON\\OH\end{matrix} + KOH = CO_2 + C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CO_2K.\end{matrix}$$

Zur Darstellung wird am besten o-Nitrobenzoesäure (3, 5) mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür reducirt, die vom Zinn befreite Lösung eingedampft, der Rückstand zunächst mit Ammoniak alkalisch gemacht, die Säure mit Essigsäure gefällt und unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt. Aus der Mutterlauge kann der gelöst bleibende Theil durch essigsaures Kupfer abgeschieden und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden.

Zur Darstellung aus Indigo (1, 5, 6) wird derselbe mit der zehnfachen Menge Kalilauge (1,35 spec. Gew.) unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht und in kleinen Portionen Braunstein zugesetzt. Sobald alles Indigblau zersetzt ist, wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, durch Auskrystallisiren der grösste Theil des schwefelsauren Kalis entfernt und aus der eingedampften Mutterlauge das amidobenzoesaure Salz mit Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird das Salz mit Essigsäure zerlegt, oder die Anthranilsäure als Kupferverbindung gefällt.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, rhombischen Nadeln (3), welche bei 145° schmelzen. Sie sublimirt unzersetzt; bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Anilin und Kohlensäure. Natriumamalgam (5) bewirkt ihre Umwandlung in Benzoesäure.

Salze (5). Salzsäure-o-Amidobenzoesäure, $C_6H_4\begin{matrix}NH_2HCl\\CO_2H\end{matrix}$, welche in farblosen, bei 191° schmelzenden Nadeln krystallisirt, bildet kein Platindoppelsalz. Die Salze der Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure sind ebenfalls gut krystallisirende Verbindungen.

o-Amidobenzoesaures Kali, $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CO_2K\end{matrix} + H_2O$, bildet flache, glänzende Tafeln.

Kupfersalz ist ein in Wasser fast unlöslicher grüner Niederschlag.

o-Amidobenzonitril (7), $C_6H_4NH_2CN$, bildet gelbliche, bei 103° schmelzende Nadeln.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid (8) auf o-Amidobenzoesäure entsteht die schwach basische

pag. 296. 33) GRIESS, Ber. 8, pag. 322—26. 34) GRIESS, Ber. 7, pag. 574. 35) GRIESS, Ber. 3, pag. 703. 36) GRIESS, Z. Ch. (2) 3, pag. 533. 37) GRIESS, Ann. 172, pag. 172. 38) GRIESS u. LEIBINS, Ann. 113, pag. 232. 39) FISCHER, Ann. 127, pag. 142. 40) MICHAEL, Ber. 10, pag. 577—578. 41) LADENBURG, Ber. 6, pag. 130 42) BEILSTEIN u. REICHENBACH, Ann. 132—144. 43) MICHLER, Ber. 9, pag. 400. 44) MICHLER u. GRADMANN, Ber. 9, pag. 1912. 45) HOFMANN, Ber. 9, pag. 1302. 46) GRIESS, Ber. 9, pag. 796 47) WACHENDORFF, Ber. 11, pag. 701. 48) GRIESS, Ber. 2, pag. 416. 49) GRIESS, Ber. 11, pag. 1730—34. 50) MENSCHUTKIN, Ann. 153, pag. 84. 51) GRIESS, Ber. 2, pag. 47. 52) GRIESS, J. pr. Chem. (2), 4, pag. 292. 53) GRIESS, J. pr. Ch. (2) 5, pag. 453. 54) GRIESS, J. pr. Ch. (2) 5, pag. 369. 55) GRIESS, Ber. 5, pag. 192—198. 56) ARZRUNI, Ber. 4, pag. 406. 57) MERZ u. WEITH, Ber. 3, pag. 244. 58) RATHKE und SCHÄFER, Ann. 169, pag. 101—103. 59) GRIESS, Z. Ch. (2) 4, pag. 670. 60) MERZ und WEITH, Ber. 3, pag. 812. 61) GRIESS, Ber. 16, pag. 336. 62) TRAUBE, Ber. 15, pag. 2116. 63) Ders., Ber. 15, pag. 2113. 64) Ders., Ber. 15, pag. 2122. 65) GRIESS, Ber. 15, pag. 2199. 66) GRIESS, Ber. 15, pag. 1878—82.

Acetyl-o-Amidobenzoesäure, $C_6H_4{NHCOCH_3 \atop COOH}$, eine Verbindung, welche auch durch Oxydation von Acetyl-o-Toluidin (9), $C_6H_4{NHCOCH_3 \atop CH_3}$ und von Aethylketol (8), $C_6H_4{CH:C\cdot CH_3 \atop NH}$, mit Kaliumpermanganat dargestellt werden kann. Sie krystallisirt aus Eisessig in prismatischen Nadeln, welche bei 179—80° schmelzen. Durch Salzsäure wird sie in ihre Componenten gespalten. Phosphorpentachlorid (8) erzeugt als Hauptprodukt Dichloracetyl-o-Amidobenzoesäure, welche bei 173° schmelzende Nadeln bildet.

Benzoyl-o-Amidobenzoesäure (10), $C_6H_4{NHCOC_6H_5 \atop COOH}$, durch Oxydation des entsprechenden Benzoyltoluidins erhalten, schmilzt bei 182° und bildet gut krystallisirende Salze.

Cyanderivate der o-Amidobenzoesäure.

Durch Einwirkung von Cyan (11, 12) auf o-Amidobenzoesäure entstehen verschiedene Körper, je nachdem dasselbe in eine wässrige oder in eine alkoholische Lösung der Säure eingeleitet wird.

$$C_7H_7NO_2 + 2CN = \underset{\text{Dicyanamidobenzoyl.}}{C_9H_5N_3O} + H_2O$$

$$C_7H_7NO_2 + 2CN + C_2H_5OH = \underset{\text{Oxäthylcyanamidobenzoyl.}}{C_{10}H_{10}N_2O_2} + CNH + H_2O$$

Dicyanamidobenzoyl, $C_6H_4{NH-C-CN \atop CO-N}$ (13), wird durch längeres Einleiten von Cyangas (12) in eine kalte, concentrirte Lösung von o-Amidobenzoesäure und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol dargestellt. Kleine gelbliche Prismen, in kaltem und heissem Wasser schwer, leichter löslich in heissem Alkohol. Reagirt sauer und giebt mit Basen Salze.

Oxäthylcyanamidobenzoyl, $C_6H_4{NHCOC_2H_5 \atop CON}$ (Derivat der Säure $C_6H_4{NH-C{-OC_2H_5 \atop =NH} \atop CO(OH)}$), bildet sich beim längeren Stehen einer mit Cyangas gesättigten Lösung von o-Amidobenzoesäure in Alkohol. Der nach dem Verdunsten des Alkohol bleibende Rückstand wird mit kohlensaurem Ammon gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Weisse, bei 173° schmelzende Prismen. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht aus der Verbindung unter Abspaltung von Alkohol Uramidobenzoyl. (Siehe Uramidobenzoesäuren).

Durch längeres Erhitzen des Oxäthylcyanamidobenzoyls mit alkoholischem Ammoniak (11, 14) im Rohr auf 100° entsteht

o-Benzglycocyamidin, $C_6H_4{NH-C=NH \atop CO-NH}$ (13), eine in perlglänzenden Blättchen krystallisirende einsäurige Base, welche auch durch Einwirkung von Cyanamid (14) auf o-Amidobenzoesäure gebildet wird.

$$C_6H_4NH_2CO_2H + CNHN_2 = C_8H_7N_3O + H_2O,$$

Sie ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Das salpetersaure Salz, $C_8H_7N_3O\cdot HNO_3$, bildet weisse, schmale, in Alkohol und Wasser fast unlösliche Blättchen.

Bleibt eine stark alkalische Lösung von o-Benzglycocyamidin und Jodmethyl in Methylalkohol sich mehrere Tage überlassen, so scheidet sich

α-o-Methylbenzglycocyamidin (14) (α-o-Benzkreatinin), $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)-C=NH\\ \vert\\ CO\text{——}NH\end{matrix}$

in Krystallen ab, welche durch Waschen mit Kalilauge und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Weisse, glänzende Nadeln mit schwach bitterem Geschmack. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol; in kleinen Mengen ohne Zersetzung destillirbar. Mit Säuren entstehen gut krystallisirende Salze. Ein isomerer Körper, das

β-o-Methylbenzglycocyamidin (14) (β-o-Benzkreatinin), $C_6H_4\begin{matrix}NH-C=NCH_3\\ \vert\\ CO-NH\end{matrix} + H_2O$,

entsteht beim Erhitzen von Oxäthylcyanamidobenzoyl mit wässrigem Methylamin auf 100°. Dasselbe ist der α-Verbindung sehr ähnlich, bildet ebenfalls weisse, schwach bitter schmeckende Nadeln, unterscheidet sich jedoch durch seine Löslichkeit in Barytwasser und Kali.

m-Amidobenzoesäure wurde zuerst von Zinin (16) durch Einwirkung von Schwefelammonium auf m-Nitrobenzoesäure dargestellt und Benzaminsäure genannt. Chancel (17), welcher die Säure durch Kochen von Amidobenzamid mit Kalilauge gewann, nannte sie Carbanilsäure. Kolbe betrachtete sie zuerst als Amidobenzoesäure.

Die Säure entsteht ausser aus m-Nitrobenzoesäure durch Einwirkung von Ammoniak auf m-Jodbenzoesäure und durch Reduction der bei 212° schmelzenden Nitrophtalsäure (19).

Zur Darstellung wird m-Nitrobenzoesäure (18) in der bei der Anthranilsäure angegebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, röthlichen Krystallwarzen (3). Schmp. 174°. Spec. Gew. = 1,5105 bei 4°. Sie ist z. Th. unzersetzt sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen sind süss und bräunen sich. Die Säure destillirt z. Th. unzersetzt; mit Platinschwamm oder Baryt destillirt zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff (20) auf 180—200° wird sie in Toluidin übergeführt. Mit Aldehyden entstehen unter Wasserabspaltung theilweise krystallisirende Verbindungen. Natriumamalgam (21) bildet Benzoesäure.

Salze der m-Amidobenzoesäure (18, 22). Salzsaures Salz, $C_6H_4\begin{matrix}NH_2HCl\\ CO_2H\end{matrix}$, Nadeln, leicht löslich in Wasser. Schwefelsaures Salz $(C_6H_4NH_2CO_2H)_2H_2SO_4 + H_2O$, Nadeln. Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 225°, das wasserfreie bei 230°.

Kalksalz, $(C_6H_4NH_2CO_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Barytsalz, $(C_6H_4NH_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in langen Nadeln. Kupfersalz, ein grünes, schwer lösliches Pulver.

Aether der Amidobenzoesäure. Methyläther, $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\ CO_2CH_3\end{matrix}$. Durch Reduction von m-Nitrobenzoesäureäther dargestellt, ist flüssig. Aethyläther, ebenfalls farblose Flüssigkeit. Beide bilden mit Säuren Salze.

m-Amidobenzamid (23), $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\ CONH_2\end{matrix} + H_2O$, aus m-Nitrobenzamid erhalten, bildet bei 75° schmelzende Krystalle. Verbindet sich mit Säuren.

m-Amidobenzonitril (24, 25, 26) am besten durch Destillation von m-Uramidobenzoesäure (s. d.) mit Phosphorsäureanhydrid (26) dargestellt, bildet lange, bei 54° schmelzende Nadeln. Siedep. 288—290°. Einsäurige Base, welche gut krystallisirende Salze bildet.

Derivate der m-Amidobenzoesäure mit Alkohol- und Säure-Radikalen.

Methylamidobenzoesäure, $C_6H_4\begin{matrix}NHCH_3\\ CO_2H\end{matrix}$ (27), entsteht durch Kochen von α-m-Methylbenzglycocyamin (s. d.) mit Barytwasser:

$$C_6H_4{}^{N-CH_3}_{COOH}{}^{-C(NH)NH_2} + 2H_2O = C_6H_4{}^{NHCH_3}_{COOH} + CO_2 + 2NH_3.$$

Röthlich weisse Blättchen. Verbindet sich mit Salzsäure zu einem in silberglänzenden Blättchen krystallisirenden Salze.

Dimethylamidobenzoesäure (28) $C_6H_4{}^{N(CH_3)_2}_{CO_2H}$, aus ihrem Methyläther durch Kochen mit Kalilauge entstehend, bildet weisse bei 151° schmelzende Nadeln.

Der Methyläther (28), $C_6H_4{}^{N(CH_3)_2}_{CO_2CH_3}$, entsteht in Folge einer Atomverschiebung beim Schmelzen des isomeren Trimethylbenzbetaïns. Schwach aromatisch riechende bei 270° siedende Flüssigkeit, welche auch mit verdünnten Säuren leicht Salze bildet.

Trimethylbenzbetaïn (28), $C_6H_4{}^{N(CH_3)_3}_{COO}\!\!> + H_2O$. Die Base bildet sich durch mehrtägiges Stehen einer Mischung von 1 Mol. Amidobenzoesäure, 3 Mol. Aetzkali (als starke Lauge) und 3 Mol. Jodmethyl in Methylalkohol. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit Jodwasserstoffsäure übersättigt, und das abgeschiedene Jodür mit Bleioxydhydrat zerlegt. Kleine, weisse Nadeln, welche das Krystallwasser bei 105° verlieren. In kaltem Alkohol sehr löslich, an der Luft zerfliesslich, unlöslich in Aether.

Das Jodhydrat, $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot JH + H_2O$, bildet kleine kurze Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylamidobenzoesäure (29), $C_6H_4{}^{NH(C_2H_5)}_{CO_2H}$, entsteht neben der Diäthylverbindung durch Kochen von Jodäthyl mit m-amidobenzoesaurem Kali in alkoholischer Lösung. Die Trennung geschieht durch Ueberführung in die Chlorhydrate, von denen das Salz der Monoverbindung in kalter, verdünnter Salzsäure sehr schwer, das andere leicht löslich ist.

Kleine Nadeln oder Prismen, welche bei 112° schmelzen. Schwer löslich in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Säure geht mit Basen und Säuren Verbindungen ein. Essigsäure zersetzt die Alkaliverbindungen unter Abscheidung der freien Säure.

Salzsaures Salz, $C_9H_{11}NO_2HCl$, Nadeln. Barytsalz, $(C_9H_{10}NO_2)_2Ba + 2H_2O$, Blättchen.

Diäthylamidobenzoesäure (29), $C_6H_4{}^{N(C_2H_5)_2}_{COOH} + 2H_2O$, glänzende Säulen oder Prismen. Schmp. 90°.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{15}NO_2HCl + 2H_2O$, glasglänzende, vierseitige Tafeln. Barytsalz, $(C_{11}H_{14}NO_2)_2Ba + 10H_2O$, weisse Blättchen.

Diallylamidobenzoesäure (29), $C_6H_4{}^{N(C_3H_5)_2}_{COOH}$, analog der vorigen dargestellt, bildet weisse in Wasser wenig lösliche Blätter. Siedep. 90°; nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Acetylamidobenzoesäure (30), $C_6H_4{}^{NHCOCH_3}_{COOH}$, durch Erhitzen von m-Amidobenzoesäure mit Essigsäure auf 160° oder von amidobenzoesaurem Zink mit Chloracetyl auf 100° dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver. Unzersetzt sublimirbar, schmilzt zwischen 220—230°. Sie bildet mit Metalloxyden Salze.

Succinamidobenzoesäure (31), $C_2H_4{}^{CO}_{CO}NC_6H_4COOH$, und

Succindiamidobenzoesäure (31), $C_2H_4{}^{CONHC_6H_4COOH}_{CONHC_6H_4COOH}$, entstehen

durch Schmelzen von Bernsteinsäure mit m-Amidobenzoesäure. Ersteres bildet bei 235° schmelzende Nadeln, letzteres ist ein amorphes Pulver.

Cyanderivate der m-Amidobenzoesäure. Die Einwirkung von Cyangas auf m-Amidobenzoesäure ist ebenfalls verschieden, je nachdem sie in wässeriger oder alkoholischer Lösung erfolgt. In ersterem Falle entstehen zwei Verbindungen, m-Amidobenzoesäurepercyanid und m-Cyancarbimidamidobenzoesäure, in letzterem ausser dem Percyanid zwei neue Verbindungen, m-Carbimidamidobenzoesäure und m-Oxäthylcarbimidamidobenzoesäure.

$$2\left(C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H}\right) + 2(CN) = 2\left(C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H}\right)2CN$$

Amidobenzoesäurepercyanid.

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H} + 2(CN) = C_6H_4{}^{NH-C(NH)CN}_{CO_2H}$$

Cyancarbimidamidobenzoesäure.

$$2C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H} + 2(CN) = C(NH){}^{NHC_6H_4CO_2H}_{NHC_6H_4CO_2H}$$

Carbimidamidobenzoesäure.

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H} + 2(CN) + C_2H_5OH = C_6H_4{}^{NH-C(NH)OC_2H_5}_{CO_2H}$$

Oxäthylcarbimidamidobenzoesäure.

Amidobenzoesäurepercyanid (12, 25, 61), $2\left(C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H}\right)2CN$. Griess legte demselben in seinen ersten Mittheilungen die Formel $C_6H_4{}^{NH_2(CN)_2}_{CO_2H}$ bei. Zur Darstellung wird das durch Einwirkung von Cyan auf wässerige m-Amidobenzoesäure entstehende Produkt gewaschen und mit Salzsäure behandelt, welche unter Lösung der Cyancarbimidamidobenzoesäure das Cyanid zurücklässt. Gelbe, krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether kaum lösliche Masse mit sauren Eigenschaften. Durch Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge wird sie in m-Benzglycocyamin übergeführt. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 130° entsteht m-Amidobenzosäure und Oxalamidobenzoesäure (61):

$$2(C_6H_4NH_2CO_2H)\cdot 2CN + 3H_2O = C_6H_4NH_2CO_2H + C_6H_4{}^{NHCOCO_2H}_{CO_2H} + 2NH_3.$$

Cyancarbimid-m-Amidobenzoesäure (12, 61), $C_6H_4{}^{NH-C(NH)CN}_{CO_2H}$, weisse, elliptische Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol. Sie wird bereits durch siedendes Wasser zersetzt und verbindet sich mit Säuren und Basen. Beim Erhitzen mit aromatischen Aminen entstehen substituirte Benzkreatine.

Oxäthylcarbimidamidobenzoesäure (32), $C_6H_4{}^{NH-C(NH)OC_2H_5}_{CO_2H}$. Eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoesäure scheidet beim Einleiten von Cyan sofort gelbes Amidobenzoesäurepercyanid ab, während in dem Filtrat nach einigen Wochen ein weisser Niederschlag von Oxäthylcarbimid- und Carbimidamidobenzoesäure entsteht. Beim Kochen mit Wasser bleibt erstere ungelöst. Krystallisirt in Nadeln mit 3 Mol. H_2O. Sie ist in Säuren und Alkalien löslich und zersetzt sich beim Kochen der Lösungen in Uramidobenzoesäure (s. d.) und Alkohol. Durch mehrwöchentliches Stehen mit conc. Ammoniak (33) zerfällt die Säure in Alkohol und

m-Benzglycocyamin (Benzkreatin) (33), $C_6H_4{}^{NH-C{}^{-NH_2}_{=NH}}_{CO_2H}$. Dasselbe kann auch durch Einwirkung von Cyanamid (34) auf eine Lösung von Amidobenzoesäure in Alkohol, und durch Kochen von Amidobenzoesäurepercyanid (35) mit Kalilauge dargestellt werden:

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H} + CNNH_2 = C_6H_4{}^{NHC{}^{NH_2}_{NH}}_{COOH}$$

$$C_6H_4{}^{NH_2(CN)_2}_{CO_2H} + H_2O = C_6H_4{}^{NHC{}^{NH_2}_{NH}}_{CO_2H} + CO.$$

Farblose Tafeln, welche mit 2 Mol. H_2O krystallisiren. In heissem Wasser ziemlich löslich, schwer in heissem Alkohol. Es wird durch Kohlensäure aus seiner Lösung in Kalilauge gefällt. Mit Mineralsäuren entstehen Salze. Beim Kochen mit Barytwasser wird es in Uramidobenzoesäure, Amidobenzoesäure, Harnstoff und Ammoniak zerlegt.

Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf eine kalte methylalkoholische Lösung von m-Benzkreatin entsteht

α-Methylbenzglycocyamin (33), $C_6H_4{}^{N(CH_3)}_{COOH}C{}^{NH_2}_{NH}$, kleine glänzende Blättchen, mit 1½ Mol. H_2O, schwer löslich, selbst in heissem Wasser und Alkohol. Verbindet sich mit Salzsäure zu einem gut krystallisirenden Salze. Ein isomeres Produkt, das

β-Methylbenzglycocyamin (33), $C_6H_4{}^{NHC{}^{NHCH_3}_{NH}}_{COOH}$, wird durch Einwirkung von Methylamin auf Oxäthylcarbimidamidobenzoesäure gebildet. Blättchen, in kaltem Wasser und kochendem Alkohol schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Salzsaures Salz bildet weisse Säulen oder Prismen.

Die α-Verbindung zerfällt beim Kochen mit Baryt in Methylamidobenzoesäure und Harnstoff, die β-Verbindung in Amidobenzoesäure und Methylamin.

Phenylbenzglycocyamin (61), $C_6H_4{}^{NHC{}^{NHC_6H_5}_{NH}}_{CO_2H} + H_2O$, entsteht durch Kochen von Anilin (4 Thln.) mit Cyancarbimidamidobenzoesäure bis zum Aufhören der Blausäureentwicklung:

$$C_6H_4{}^{NHC{}^{CN}_{NH}}_{CO_2H} + C_6H_5NH_2 = C_6H_4{}^{NHC{}^{NHC_6H_5}_{NH}}_{CO_2H} + CNH.$$

Undeutliche, weisse Nadeln oder Blättchen. Kaum löslich in Alkohol, löslich in Alkalien, durch Essigsäure wieder fällbar. Derselbe Körper scheint sich beim Schmelzen von m-Cyanamidobenzoesäure (62) (s. d.) zu bilden. Schmp. 165°.

β-Naphthylbenzglycocyamin (61), $C_6H_4{}^{NHC{}^{NHC_{10}H_7}_{NH}}_{CO_2H}$, in analoger Weise dargestellt, bildet kleine, krystallinische Kügelchen.

Amidophenylbenzglycocyamin (61), $C_6H_4{}^{NHC{}^{NHC_6H_4NH_2}_{NH}}_{CO_2H}$, aus p-Phenylendiamin erhalten, bildet grau gefärbte, kleine Prismen.

Carbimid-m-Amidobenzoesäure (36) (Guanidindibenzoesäure), $C(NH){}^{NHC_6H_4CO_2H}_{NHC_6H_4CO_2H}$, welche ausser auf dem bereits erwähnten Wege auch durch Einwirkung von Ammoniak und Quecksilberoxyd auf Sulfoharnstoffbenzoesäure (37) entsteht, wird durch Essigsäure aus ihrer alkalischen Lösung als amorpher Niederschlag gefällt, welcher sich bald in Nadeln umwandelt. Sie verbindet sich mit Säuren und Alkalien.

m-Cyanamidobenzoesäure (63), $C_6H_4{}^{NHCN}_{CO_2H}$, wird durch Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung der Amidobenzoesäure und Eingiessen des Produktes in viel Wasser dargestellt. Sie krystallisirt in weissen, flachen, perlmutterglänzenden Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem und in heissem Alkohol. Beim Erhitzen beginnt ihre Zersetzung gegen 140°, und verläuft rasch bei 210—220°, indem unter Entwicklung von Cyansäure ein Condensationsprodukt entsteht. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht m-Uramidobenzoesäure; beim Stehen mit Schwefelammonium wird Thiuramidobenzoesäure gebildet.

Von den Salzen ist das Kupfersalz ein charakteristischer brauner Niederschlag.

p-Amidobenzoesäure, Amidodracylsäure, wird durch Reduction der p-Nitrobenzoesäure (3, 18, 39) mit Zinn und Salzsäure oder durch Oxydation (40) von p-Tolylsuccinimid, $C_2H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}NC_6H_4CH_3$, (1 Mol.) mit Kaliumpermanganat (4 Mol.) und Zersetzung der dabei entstehenden Oxysuccinyl-p-Amidobenzoesäure, $C_2H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_6H_4CO_2H}{CO_2H}}$, mit Salzsäure dargestellt (50—60§ theoret. Ausbeute). Sie krystallisirt aus Wasser in langen Krystallnadeln von röthlich gelber Farbe, welche bei 186—187° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie in Anilin und Kohlensäure gespalten, leichter beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160—180°.

Salze. Barytsalz, $(C_6H_4NH_2CO_2)_2Ba$, glänzende, leicht lösliche Blättchen. Durch essigsaures Blei (41) entsteht selbst in heissen verdünnten Lösungen von p-Amidobenzoesäure ein krystallinischer Niederschlag von ${\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4NH_2CO_2}{CH_3CO_2}}Pb$.

Salzsaures Salz, $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2HCl}{COOH}}$, Blätter oder Säulen. Schwefelsaures Salz, $(C_6H_4NH_2CO_2H)_2H_2SO_4$, in Wasser wenig lösliche Nadeln.

p-Amidobenzamid (42), $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{NHN}{CONH_2}} + \frac{1}{4}H_2O$, durch Reduktion aus p-Nitrobenzamid dargestellt, bildet grosse hellgelbe, bei 178—179° schmelzende Krystalle.

p-Amidobenzonitril (24), $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{CN,}{CO_2H}}$, entsteht aus p-Nitrobenzonitril und krystallisirt in farblosen, bei 110° schmelzenden Nadeln. Es bildet mit Mineralsäuren krystallinische Salze.

Derivate der p-Amidobenzoesäure mit Alkohol- und Säureradikalen.

Dimethyl-p-Amidobenzoesäure (43), $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_2}{CO_2H}}$, wird durch mehrstündiges Kochen von p-Amidobenzoesäure (in Alkohol gelöst) mit 3 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Kali am Rückflusskühler oder durch Zersetzung ihres Chlorids mit Wasser dargestellt. Kurze, farblose, bei 235° schmelzende Nadeln. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen. Dimethylparamidobenzoesäurechlorid (41), $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_2}{COCl}}$, entsteht durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Chlorkohlenoxyd

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + COCl_2 = C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_2}{COCl}} + HCl.$$

Diäthyl-p-Amidobenzoesäure (44), $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)_2}{CO_2H}}$, analog der Methylverbindung dargestellt, bildet gelbliche bei 188° schmelzende Blättchen. Aus p-Amidobenzoesäure und Aethylenoxyd entsteht die in Prismen krystallisirende

Oxaethyl-p-Amidobenzoesäure (41), $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_2H_4OH}{CO_2H}}$. Schmp. 187°.

Acetyl-p-Amidobenzoesäure (45), $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCH_3}{CO_2H}}$, wird durch Oxydation von Acetparatoluidin (Schmp. 145°) mit übermangansaurem Kali gewonnen und bildet in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche bei 250° unter Zersetzung schmelzen.

Benzoyl-p-Amidobenzoesäure (10), $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOC_6H_5}{CO_2H}}$, aus Benzoyl-p-Toluidin dargestellt, bildet bei 278° schmelzende Nadeln.

Oxysuccinyl-p-Amidobenzoesäure (40), $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOC_2H_4CO_2H}{CO_2H}}$, durch

Oxydation von p-Tolylsuccinimid mit übermangansaurem Kali erhalten, bildet gelbliche, bei 225—226° schmelzende Nadeln.

Kohlensäurederivate der Amidobenzoesäuren.

m-Urethanbenzoesäure (46), m-Oxäthylcarboxamidobenzoesäure), $C_6H_4{}^{NHCOOC_2H_5}_{COOH}$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine salzsaure Lösung von Oxäthylcarbimidamidobenzoesäure und durch Erhitzen von m-Amidobenzoesäure mit Chlorkohlensäureäther.

$$C_6H_4{}^{NHC(NH)OC_2H_5}_{CO_2H} + NO_2H = C_6H_4{}^{NHCOOC_2H_5}_{CO_2H} + 2N + H_2O.$$

$$2\left(C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H}\right) + ClCO_2C_2H_5 = C_6H_4{}^{NHCOOC_2H_5}_{COOH} + C_6H_4{}^{NH_2HCl}_{CO_2H}.$$

Sie bildet weisse glänzende Blättchen, welche bei 189° schmelzen. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Salze sind krystallinisch. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt zerfällt die Säure in Kohlensäure, Alkohol, Harnstoffbenzoesäure (s. d.) und

Urethanbenzoesäureäthyläther (47), $C_6H_4{}^{NHCO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5}$, in kaltem und heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen, welche bei 100—101° schmelzen. Während der Aether mit alkoholischem Ammoniak in Harnstoff und Amidobenzoesäureäther zerlegt wird, bildet er unter dem Einfluss von wässrigem Ammoniak

Urethanbenzoesäureamid (47), $C_6H_4{}^{NHCO_2C_2H_5}_{CONH_2}$, einen mit schwach basischen Eigenschaften begabten Körper, welcher aus Benzol in Nadeln krystallisirt. Schmp. 157—158°.

Uramidobenzoesäure, $C_6H_4{}^{NHCONH_2}_{CO_2H}$, ist in drei Modificationen bekannt, welche sämmtlich durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf Salze der Amidobenzoesäuren entstehen. Werden die Amidobenzoesäuren mit Harnstoff geschmolzen, so liefern die m- und p-Verbindung ebenfalls Uramidosäuren, während die o-Verbindung unter Abspaltung von Wasser in das Anhydrid der o-Uramidobenzoesäure übergeht.

$$\text{o. m. p. } C_6H_4{}^{NH_2HCl}_{CO_2H} + CNOK = \text{o. m. p. } C_6H_4{}^{NHCONH_2}_{CO_2H} + HCl.$$

$$\text{m. p. } C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H} + CO{}^{NH_2}_{NH_2} = \text{m. p. } C_6H_4{}^{NHCONH_2}_{CO_2H} + NH_3.$$

$$\text{o. } C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H} + CO{}^{NH_2}_{NH_2} = \text{o. } C_6H_4{}^{NH-CO}_{CO-NH} + NH_3 + H_2O.$$

o-Uramidobenzoesäure (49) ist nicht beschrieben. Ihr Anhydrid, das Uramidobenzoyl (48), $C_6H_4{}^{NH-CO}_{CO-NH}$, dessen Entstehung aus o-Oxäthylcyanamidobenzoyl (pag. 179) schon erwähnt wurde, bildet schmale Blättchen, welche über 350° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich.

m-Uramidobenzoesäure (50, 51, 64) entsteht auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Oxäthylcarbimidamidobenzoesäure.

$$C_6H_4{}^{NHC(NH)OC_2H_5}_{CO_2H} + H_2O = C_6H_4{}^{NHCONH_2}_{CO_2H} + C_2H_5OH.$$

Die Säure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in kleinen Nadeln. Schwer löslich in Wasser (1 Thl. in 98·5 Thln. bei 100°), leichter in Alkohol. Beim Erhitzen über 200° geht sie in Harnstoff und m-Harnstoffbenzoesäure über.

Das in Wasser leicht lösliche Kalksalz, $(C_8H_8N_2O_3)_2Ca + 4H_2O$, bildet zu kugligen Aggregaten vereinigte Nadeln, das Silbersalz, $C_8H_8N_2O_3Ag$, glänzende Schuppen.

Aethyläther (52), $C_6H_4{}^{NHCONH_2}_{CO_2C_2H_5}$, entsteht durch molekulare Umlagerung beim Schmelzen von Oxäthylcarbimidamidobenzoesäure, $C_6H_4{}^{NHC(NH)OC_2H_5}_{CO_2H}$, und wird ausserdem durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsauren Amidobenzoesäureäther dargestellt. Glänzende, bei 176° schmelzende Blättchen.

Amid (50), $C_6H_4{}^{NHCONH_2}_{CONH_2}$, entsteht aus salzsaurem Amidobenzamid und Kaliumcyanat und bildet krystallinische Schuppen oder lange Nadeln.

Aethyl-m-Uramidobenzoesäure (53), $C_6H_4{}^{NHCONHC_2H_5}_{CO_2H}$, wird durch Cyansäureäthyläther aus einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von m-Amidobenzoesäure abgeschieden. Feine, selbst in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Das Barytsalz, $(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2Ba + 3H_2O$, ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich.

p-Uramidobenzoesäure (54), längliche Blättchen, welche selbst in kochendem Wasser schwer, in heissem Alkohol jedoch ziemlich leicht löslich sind. Beim Erhitzen wird unter Austritt von Harnstoff p-Harnstoffbenzoesäure gebildet.

Nitrouramidobenzoesäuren (55).

Durch Eintragen der Uramidobenzoesäuren in rothe, von salpetriger Säure befreite Salpetersäure entstehen Dinitrouramidobenzoesäuren, $C_6H_3{}^{NO_2}_{CO_2H}N(NO_2)CONH_2$. Die m-Uramidobenzoesäure liefert auf diese Weise drei (α, β, γ), die p- und o-Uramidobenzoesäure je eine (δ und ε) Dinitrosäure. Die α-, β-, γ-Verbindung sind in ihren Eigenschaften so ähnlich, dass eine direkte Trennung derselben nicht ausgeführt werden kann. Sie werden daher zunächst durch Kochen mit wässrigem Ammoniak in Mononitrouramidobenzoesäure, $C_6H_3{}^{NO_2}_{CO_2H}NHCONH_2$, umgewandelt, und die noch heisse ammoniakalische Lösung mit Chlorbarium versetzt. Beim Erkalten scheidet sich zuerst das Salz der β-Säure in Nadeln ab, das Filtrat liefert beim Eindampfen das α-Salz, in den letzten Mutterlaugen ist das γ-Salz enthalten. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird jede einzelne Mononitrosäure in Dinitrouramidobenzoesäure zurückverwandelt.

Nitrouramidobenzoesäuren (49, 55), $C_6H_3{}^{NO_2}_{CO_2H}NHCONH_2$, entsehen durch Kochen der Dinitrouramidobenzoesäuren mit Ammoniak:

$$C_6H_3{}^{NO_2}_{CO_2H}N(NO_2)CONH_2 + H_2O = C_6H_3{}^{NO_2}_{CO_2H}NHCONH_2 + NO_3H.$$

α) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NO_2}\underset{5}{NHCONH_2}$,

β) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{NO_2}\underset{5}{NHCONH_2}$,

γ) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{HNCONH_2}$,

δ) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHCONH_2}$,

ε) $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{6}{NHCONH_2}$.

Die α-, β-, γ-Säuren bilden sämmtlich gelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol. Durch Kochen mit Kalilauge wird die β- und δ-Säure in m-p-Azimidobenzoesäure (66), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3\;\;4}{N{-}N}\underset{NH}{}$, die γ-Säure in o-m-Azimidobenzoesäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2\;\;3}{N{-}N}\underset{NH}{}$ umgewandelt:

$$C_6H_3{}^{NO_2}_{COOH}NHCONH_2 = C_6H_3{}^{N}_{CO_2H}{\large>}NH + CO_2 + H_2O.$$

Amidouramidobenzoesäuren (55, 66), $C_6H_2\begin{matrix}NH_2\\NHCONH_2\\CO_2H\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf α-, β-, δ-Nitrouramidobenzoesäuren entstehen die entsprechenden Amidouramidobenzoesäuren. Die α- und β-Säure bilden weisse Krystalle. Die δ-Säure ist nicht beschrieben. Die α-Säure vereinigt sich mit Basen und Säuren, die β-Säure nur mit Basen.

Werden die sehr verdünnten salzsauren Lösungen (66) der β- und δ-Amidouramidobenzoesäuren mit salpetrigsaurem Kali versetzt, so entsteht m-Azimidouramidobenzosäure.

$$\left.\begin{matrix}\beta)\ C_6H_3\begin{matrix}CO_2H & (1)\\NHCONH_2 & (3)\\NH_2 & (4)\end{matrix}\\ \delta)\ C_6H_3\begin{matrix}CO_2H & (1)\\NH_2 & (3)\\NHCONH_2 & (4)\end{matrix}\end{matrix}\right\} = C_6H_3\begin{matrix}CO_2H\\ \begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\!\!>N\cdot CONH_2\end{matrix}.$$

Durch Kochen der β-Amidouramidobenzoesäure mit Salzsäure oder Barytwasser entsteht unter Abspaltung von Ammoniak die sogen.

β-Amidocarboxamidobenzoesäure (55), $C_8H_7N_2C_3$, kleine weisse unlösliche Krystalle. Eine isomere Verbindung, die

γ-Amidocarboxamidobenzoesäure (56), wird durch Reduction der γ-Nitrouramidobenzoesäure mit Zinn und Salzsäure dargestellt.

Dinitrouramidobenzoesäure (55, 66), $C_6H_3N\begin{matrix}NO_2\\(NO_2)CONH_2\\CO_2H\end{matrix}$.

Die α-, β-, γ-Säuren bilden gelblich weisse Krystallnadeln, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie vereinigen sich mit Basen zu Salzen. Die δ- und ε-Säuren sind nicht näher beschrieben (s. jedoch Nitrouramidobenzoesäuren).

m-Thiouramidobenzoesäure (56), $C_6H_4\begin{matrix}NHCSNH_2\\CO_2H\end{matrix}$, entsteht beim Verdampfen einer wässerigen Lösung von schwefelsaurer m-Amidobenzoesäure und Sulfocyankalium. Kleine Krystalle, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht in heissem Wasser. Sie giebt mit Metallsalzen Niederschläge. Ein Phenylderivat (57), $C_6H_4\begin{matrix}NHCSNC_6H_5\\CO_2H\end{matrix}$, wird aus m-Amidobenzoesäure und Schwefel erhalten. Schmp. 190—191°.

m-Harnstoffbenzoesäure (Carboxamidobenzoesäure) (47, 58, 59, 64), $CO\begin{matrix}NHC_6H_4CO_2H\\NHC_6H_4CO_2H\end{matrix}$, entsteht durch Erhitzen von m-Uramidobenzoesäure auf 200° (neben Harnstoff), von m-Urethanbenzoesäure über ihren Schmelzpunkt (189°) und durch Entschwefelung von Schwefelharnstoffbenzoesäure mit Quecksilberoxyd. Im Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich. Sie bildet Salze und wird aus ihrem Kali- oder Ammonsalz durch Säuren in mikroskopischen Nadeln gefällt. Durch Erhitzen von m-Uramidobenzoesäureäthyläther über seinen Schmelzpunkt entsteht der bei 162° schmelzende

Aethyläther, $CO\begin{matrix}NHC_6H_4CO_2C_2H_5\\NHC_6H_4CO_2C_2H_5\end{matrix}$.

p-Harnstoffbenzoesäure krystallisirt in Nadeln.

m-Schwefelharnstoffbenzoesäure, $CS\begin{matrix}NHC_6H_4CO_2H\\NHC_6H_4CO_2H\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoesäure (60):

$$2\left(C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix}\right) + CS_2 = CS\begin{matrix}NHC_6H_4CO_2H\\NHC_6H_4CO_2H\end{matrix} + H_2S,$$

und durch Erhitzen von Schwefelharnstoff (58) mit m-Amidobenzoesäure. Feine Nadeln, welche über 300° unter Zersetzung schmelzen. Beim Kochen in Salzsäure wird sie in

Senfölbenzoesäure (58), $C_6H_4{}^{NCS}_{CO_2H}$, ein amorphes Pulver, übergeführt.

Diamidobenzoesäure*), $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H$. Die vier bis jetzt bekannten Modificationen entstehen durch Reduction der Dinitrobenzoesäuren oder Nitroamidobenzoesäuren (s. d.). Der o-o-Dinitrobenzoesäure und o-p-Dinitrobenzoesäure entsprechende Diamidobenzoesäuren sind bis jetzt nicht dargestellt, da sie sehr leicht in Kohlensäure und m-Phenylendiamin zerfallen.

Die Diamidobenzoesäuren zeigen saure und basische Eigenschaften, Beim Erhitzen zerfallen dieselben leicht in Kohlensäure und Phenylendiamin.

1. o-m-Diamidobenzoesäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NH_2}$, entsteht aus o-Nitro-m-Amidobenzoesäure (1, 2) und krystallisirt in gelblich weissen Nadeln. Bei der Destillation entsteht o-Phenylendiamin. Durch salpetrige Säure wird sie in m-Azimidobenzoesäure, $C_6H_3{}^{CO_2H}_{N \gt NH}{}^{N}$, umgewandelt.

Das schwefelsaure Salz, $(C_6H_3(NH_2)_2CO_2)_2H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$, bildet schwer lösliche Tafeln.

2. o-m-Diamidobenzoesäure (2, 3), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NH_2}\underset{5}{NH_2}$, wird aus o-m-Dinitrobenzoesäure und aus den entsprechenden Nitroamidobenzoesäuren (2, 3) dargestellt. Kleine Prismen. In der neutralen Lösung erzeugt Kaliumnitrit einen gelben Niederschlag. Sie liefert bei der Destillation p-Phenylendiamin. Durch salpetrige Säure entsteht ein basischer Körper, $C_{14}H_{13}N_5O_4$.

3. m-m-Diamidobenzoesäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{NH_2} + H_2O$, entsteht aus der entsprechenden Dinitrobenzoesäure (5). Sie krystallisirt in langen, fast weissen Nadeln, welche gegen 240° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (1000 Thle. lösen bei 8° 11 Thle.), leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie liefert bei der Destillation mit Baryt m-Phenylendiamin (5). Eine verdünnte wässrige Lösung wird durch salpetrige Säure gelb gefärbt. Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht Diuramidobenzoesäure.

Das schwefelsaure Salz, $C_6H_3(NH_2)_2CO_2HH_2SO_4$, bildet in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln. Das salzsaure Salz, $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H2HCl$, Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Barytsalz, $(C_6H_3(NH_2)_2CO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, Säulen, sehr leicht in kaltem Wasser löslich.

*) 1) GRIESS, Ber. 2, pag. 435. 2) GRIESS, Ber. 5, pag. 198—199. 3) GRIESS, J. pr. Ch. (2) 5, pag. 231. 4) GERDEMANN, Z. Ch. (2) 1, pag. 51. 5) WURSTER u. AMBÜHL, Ber. 7, pag. 213. 6) GRIESS, Ber. 2, pag. 47. 7) MURETOV, Z. Ch. (2) 6. pag. 642. 8) GRIESS, Ber. 7, pag. 39. 9) BRÜHL, Ber. 8, pag. 485. 10) GRIESS, Ber. 2, pag. 434—35. 11) GRIESS, Ber. 5, pag. 855—856. 12) LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. 11, pag. 595, 1656. 13) SALKOWSKI, Ann. 163, pag. 12. 14) HÜBNER u. BIEDERMANN, Ann. 147, pag. 258—264. 15) HÜBNER und CUNZE, Ann. 135, pag. 111. 16) HÜBNER u. WEISS, Ber. 6, pag. 175. 17) HÜBNER, Ber. 10, pag. 1703. 18) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 152, pag. 240. 19) BURGHARD, Ber. 8, pag. 558 bis 560. 20) SMITH, Ber. 10, pag. 1706. 21) HÜBNER, PHILIPP u. OHLY, Ann. 143, pag. 241 bis 244. 22) HÜBNER u. PETERMANN, Ann. 149, pag. 133—34. 23) RAVEIL, Ber. 10, pag. 1707. 24) GREIFF, Ber. 13, pag. 288. 25) BEILSTEIN u. GEITNER, Ann. 139, pag. 1, 26) Dies. 139, pag. 6. 27) VOLLBRECHT, Ber. 10, pag. 1708. 28) GRIESS 154, pag. 332. 29) GROTHE, J. pr. Ch. (2) 18, pag. 326. 30) BENEDIKT, Ber. 8, pag. 384. 31) MICHAEL u. NORTON, Jahresb. 1878, pag. 451 33) GRIESS, Ber. 11, pag. 1730—1734. 34) GRIESS, J. pr. Ch. 5, pag. 234 u. ff. 35) RAHLIS, Ann. 198, pag. 112. 36) HÜBNER, Ber. 8, pag. 1216, 1219. 37) HÜBNER, Ber. 10, pag. 1698—99. 38) HÜBNER, Ann. 195, pag. 37. 39) Ber. 10, pag. 1702—4. 40) SALKOWSKI, Ann. 173, pag. 52. 41) SALKOWSKI, Ann. 173, pag. 40. 42) CAHOURS, Ann. 74, pag. 308. 43) SALKOWSKI, Ann. 163, pag. 1. 44) SALKOWSKI u. RUDOLPH, Ber. 10, pag. 1254. 45) FRIEDERICI, Ber. 11, pag. 1975.

Diamidobenzamid (7), $C_6H_3(NH_2)_2CONH_2$, entsteht durch Reduktion von Dinitrobenzamid. Grosse bräunliche Krystallnadeln. Bildet auch saure Salze.

Hexamethyldiamidobenzoesäure (8), durch Einwirkung von Jodmethyl (6 Mol.) und Aetzkali (1 Mol.) auf eine methylalkoholische Lösung (10 Thle.) von Diamidobenzoesäure (1 Thl.) entsteht das in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Jodid, $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2 \cdot 2JH + H_2O = [C_6H_3 \begin{matrix} N(CH_3)_3J \\ N(CH_3)_3J \\ CO_2H \end{matrix}]$ (?) (9), welches beim Kochen mit Silberoxyd die freie Base als hygroskopische, aus zarten weissen Blättchen bestehende Krystallmasse liefert. Dieselbe ist stark basisch, zieht Kohlensäure an und fällt Metalloxyde.

Das salzsaure Salz, $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2\,2HCl + 4H_2O$, bildet sechsseitige Blättchen. Das kohlensaure Salz bildet in Wasser leicht lösliche Blättchen mit stark alkalischer Reaktion.

4. m-p-Diamidobenzoesäure (2, 10, 11), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NH_2}$, entsteht aus den entsprechenden Nitroamidobenzoesäuren (6 und 7). Blättchen, welche unter Zersetzung gegen 211° schmelzen. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Liefert bei der Destillation mit Kalk o-Phenylendiamin. Durch salpetrige Säure entsteht m-p-Azimidobenzoesäure, $C_6H_3 \begin{matrix} CO_2H \\ N \\ N \end{matrix} > NH$.

Das schwefelsaure Salz bildet schwer lösliche Blättchen.

Triamidobenzoesäure (13), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{NH_2}$, $\frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Reduction von Dinitro-p-amidobenzoesäure mit Zinn und Salzsäure und wird aus der vom Zinn befreiten und eingedampften Lösung durch essigsaures Natron in Form feiner Nadeln abgeschieden, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen sind.

Glänzende, schwach braun gefärbte Nadeln, sehwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht in heissem Wasser. Sie reagirt sauer. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Triamidobenzol und Kohlensäure. Zweisäurige Base; einbasische Säure.

Salzsaures Salz, $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H \cdot 2HCl$, bildet leicht lösliche Nadeln. Schwefelsaures Salz, $C_6H_3(NH_2)_3CO_2H \cdot H_2SO_4 + H_2O$, hellbraune Tafeln.

Kalksalz, $(C_6H_2(NH_2)_3CO_2)_2Ca$, braune, harte krystallinische Krusten.

Triamidobenzoesäure (65), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{NH_2}$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Azodimetadiamidobenzoesäure p-Benzolsulfosäure, $C_6H_2(NH_2)_2 \begin{matrix} N = NC_6H_4SO_3H \\ CO_2H \end{matrix}$, welche dabei in Sulfanilsäure und Triamidobenzoesäure zerfällt. Sie bildet farblose Warzen, welche bald braun werden. Das schwefelsaure Salz ist selbst in heissem H_2O schwer löslich.

Chloramidobenzoesäuren, $C_6H_3ClNH_2CO_2H$, entstehen durch Reduction der entsprechenden Chlornitrobenzoesäuren. Als Reductionsmittel dient Zinn und Salzsäure.

1. (α) o-Chlor-mAmidobenzoesäure (14), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{Cl}\underset{(3 \cdot 5)?}{NH_2}$, kleine, bei 212° schmelzende Nadeln. Wird durch Natriumamalgam in m-Amidobenzoesäure übergeführt.

2. (β) m-Chlor-o-Amidobenzoesäure (15, 16), gelbe, bei 148° schmelzende und sublimirbare Krystalle. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Sie wird durch salpetrige Säure in Chlorsalylsäure übergeführt. Baryt- und Kalksalz krystallisiren mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O und sind schwer löslich.

3. (δ) m-Chlor-m-Amidobenzoesäure (17), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H} \cdot \underset{3}{Cl}\underset{5}{NH_2}$, lange, bei 215—216° schmelzende Nadeln.

4. (ε) p-Chlor-mAmidobenzoesäure (14), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{Cl}\underset{5}{NH_2}$, kurze, farblose, bei 212° schmelzende Nadeln. Wird durch Natriumamalgam in m-Amidobenzoesäure übergeführt.

Trichloramidobenzoesäure (18), $C_6HCl_3NH_2CO_2H$, entsteht aus Trichlornitrobenzoe-

säure und bildet feine, bei 210° schmelzende Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser. Barytsalz, $(C_6HCl_3NH_2CO_2)_2Ba + 3H_2O$, leicht lösliche Säulen.

Bromamidobenzoesäuren, $C_6H_3BrNH_2CO_2H$, entstehen durch Reduktion der entsprechenden Bromnitrobenzoesäuren.

1. (α) o-Brom-m-Amidobenzoesäure (19, 20), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{Br}\underset{5}{NH_2}$, breite, bei 180° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Wasser.

2. (β) m-Brom-o-Amidobenzoesäure (21, 22), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{Br}\underset{6}{NH_2}$, lange, bei 208° schmelzende Nadeln. Wird durch Natriumamalgam in o-Amidobenzoesäure übergeführt.

3. (γ) m-Brom-o-Amidobenzoesäure (21, 23), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{5}{Br}\underset{6}{NH_2}$, in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche bei 171—172° schmelzen. Durch Natriumamalgam wird sie in o-Amidobenzoesäure übergeführt.

4. (δ) p-Brom-m-Amidobenzoesäure (19, 22), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{Br}\underset{5}{NH_2}$, hellgelbe, bei 220—221° schmelzende Nadeln. Wird durch Natriumamalgam in m-Amidobenzoesäure übergeführt.

Dibromamidobenzoesäure, $C_6H_2Br_2NH_2CO_2H$.

Dibrom-o-Amidobenzoesäure (20, 24), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{Br}\underset{4}{Br}$, entsteht durch Reduction der bei 162° schmelzenden Dibromnitrobenzoesäure und durch Einwirkung von Brom auf o-Nitrotoluol, welches auf 170° erhitzt ist. Farblose bei 225° schmelzende Nadeln. Durch Natriumamalgam entsteht o-Amidobenzoesäure.

Dibrom-p-Amidobenzoesäure (25), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{NH_2}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$, entsteht neben Tribromanilin durch Einwirkung von überschüssigem Bromwasser auf eine wässrige Lösung von p-Amidobenzoesäure. Die Säure wird durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Sie krystallisirt aus Alkohol in bräunlichen Nadeln. Sie wird, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt. Durch salpetrige Säure entsteht γ-Dibrombenzoesäure (Schmp. 209°).

Natronsalz, $C_6H_2Br_2NH_2CO_2Na + 5H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Barytsalz, $(C_6H_2Br_2NH_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$, lange Krystalle.

Tribrom-m-Amidobenzoesäure (26, 27), $C_6HBr_3NH_2CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf m-Amidobenzoesäure. In Wasser schwer lösliche Nadeln, welche bei 170·5° schmelzen. Zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure und Tribromanilin. Bariumsalz, $(C_6HBr_3NH_2CO_2)_2Ba + 5\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in Tafeln.

Tribromdiamidobenzoesaure (28), $C_6Br_3(NH_2)_2CO_2H$, aus m-m-Diamidobenzoesäure und Brom dargestellt, bildet lange, weisse Nadeln.

Jodamidobenzoesäure (29), $C_6H_3JNH_2CO_2H$.

Die zwei bis jetzt dargestellten Säuren entstehen durch Reduktion der α- und β-m Jod-o-nitrobenzoesäure.

α-m-Jod-o-Amidobenzoesäure, bildet dunkelbraune, leicht lösliche Krystalle, welche bei 137° schmelzen. Geht durch Reduction in o-Amidobenzoesäure über. Barytsalz, $(C_6H_3JNH_2CO_2)_2Ba + H_2O$, rechtwinklige Tafeln. Salzsaures Salz, $C_6H_3JNH_2CO_2HHCl$, Nadeln.

β-m-Jod-o-Amidobenzoesäure schmilzt bei 209° unter Zersetzung. Die Salze sind leicht zersetzlich. Barytsalz ist wasserfrei.

Dijod-m-Amidobenzoesäure (30), $C_6H_2J_2NH_2CO_2H$, wird durch Eintragen von Chlorjod (2 Mol.) und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoesäure (1 Mol.) dargestellt und bildet lange unter Zersetzung schmelzende Nadeln. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Dijod-p-Amidobenzoesäure (31), $C_6H_2J_2NH_2CO_2H$, entsteht durch Eintragen von Chlorjod (2 Mol.) auf eine Lösung von p-Amidobenzoesäure in überschüssiger Salzsäure. Die in Wasser unlösliche Säure bildet weisse über 300° schmelzende Blättchen. Verbindet sich nicht mit Säuren. Barytsalz, $(C_6H_2J_2NH_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$, Nadeln, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem leichter löslich.

Nitroamidobenzoesäuren, $C_6H_3NO_2NH_2CO_2H$.

o-Nitro-m-Amidobenzoesäure (2, 10, 33, 34), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{2}{NH_2}$,

entsteht durch Kochen von γ-Dinitro-m-uramidobenzoesäure mit Wasser. Dicke Säulen. Leicht löslich in heissem Wasser in Alkohol und Aether. Durch Reduction entsteht (1) o-m-Diamidobenzoesäure.

Barytsalz, $(C_6H_3NO_2NH_2CO_2)_2Ba + 7H_2O$, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

2. o-Nitro-m-Amidobenzoesäure (1, 2, 33), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NO_2}\underset{5}{NH_2}$, aus α-Dinitro-m-Uramidobenzoesäure dargestellt, bildet gelbe Nadeln. Durch salpetrige Säure wird sie in o-Nitrobenzoesäure, durch Reductionsmittel in o-m-Diamidobenzoesäure übergeführt.

Barytsalz, $(C_6H_3NO_2NH_2CO_2)_2Ba + 3H_2O$, gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

3. m-Nitro-o-Amidobenzoesäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{6}{NH_2}$, entsteht durch Kochen von ε-Dinitro-o-Uramidobenzoesäure (33) mit Wasser, durch Kochen von ihrem Amid (s. d.) mit Barytlösung und durch Erhitzen von α-o-Brom-m-Nitrobenzoesäure (35) mit Ammoniak. Feine, gelbe Nadeln, welche bei 263° (36) schmelzen. Sie wird durch salpetrige Säure in m-Nitrobenzoesäure, durch Reductionsmittel in o-m-Diamidobenzoesäure übergeführt.

Barytsalz, $(C_6H_3NO_2NH_2CO_2)_2Ba + 3H_2O$, lange gelbe Nadeln.

Amid (36), $C_6H_3NO_2NH_2CONH_2$, aus dem Diäthyläther, der bei 228° schmelzenden Nitrosalicylsäure dargestellt, bildet bei 140° schmelzende Nadeln.

4. m-Nitro-o-Amidobenzoesäure (36, 37, 38), $C_6N_3\underset{1}{CO_2H}\underset{5}{NO_2}\underset{6}{NH_2}$, entsteht durch Kochen ihres Amids mit Barytwasser. Lange gelbe Nadeln, welche bei 204° schmelzen. Wird durch salpetrige Säure in m-Nitrobenzoesäure übergeführt.

Barytsalz, $(C_6H_3NO_2NH_2CO_2)_2Ba + 2H_2O$, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Aethyläther, $C_6H_3NO_2NH_2CO_2C_2H_5$, bei 104° schmelzende Blättchen.

Amid, $C_6H_3NO_2NH_2CONH_2$, aus dem Aether der bei 144—145° schmelzenden Nitrosalicylsäure mit Ammoniak dargestellt, bildet bei 109° schmelzende Blätter oder Nadeln.

5. m-Nitro-m-Amidobenzoesäure (39), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{NH_2}$, entsteht durch Reduction von m-m-Dinitrobenzoesäure mit Schwefelammonium. Lange, helle, goldglänzende Nadeln, welche bei 208° schmelzen. Durch salpetrige Säure entsteht m-Nitrobenzoesäure. Durch Einwirkung von Bromäthyl wird sie in Nitroäthylamidobenzoesäure, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH(C_2H_5)\\CO_2H\end{cases}$ (Schmp. 208°) übergeführt.

6. m-Nitro-p-Amidobenzoesäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH_2}$, entsteht aus Dinitro-p-Uramidobenzoesäure (11) und durch Erhitzen von Nitroanissäure mit Ammoniak (40). Gelbe Blättchen. Schmp. 284° Durch salpetrige Säure entsteht m-Nitrobenzoesäure, durch Reductionsmittel m-p-Diamidobenzoesäure.

Barytsalz, $(C_6H_3NO_2NH_2CO_2)_2Ba + 5H_2O$, selbst in heissem Wasser schwer lösliche rothgelbe Nadeln.

7. p-Nitro-m-Amidobenzoesäure (1, 2), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{4}{NO_2}\underset{5}{NH_2}$, entsteht aus β-Dinitro-m-Uramidobenzoesäure. Gelbrothe Blätttchen. Sie wird durch Reductionsmittel in m-p-Diamidobenzoesäure umgewandelt.

Barytsalz, $(C_6H_3NO_2NH_2CO_2)_2Ba + 2H_2O$, gelbrothe Säulen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Dinitroamidobenzoesäure, $C_6H_2(NO_2)_2NH_2CO_2H$; es ist ein Dinitroderivat der o- und p-Amidobenzoezäure bekannt.

Dinitro-o-Amidobenzoesäure (41), $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{NO_2}$. Der

Aether oder das Ammoniaksalz entstehen durch Erhitzen von Dimethyl- oder Diäthyläther der bei 173° schmelzenden Dinitrosalicylsäure mit Ammoniak.

$$C_6H_2{}^{CO_2CH_3}_{OCH_3}{}_{(NO_2)_2} + NH_3 = C_6H_2{}^{CO_2CH_3}_{NH_2}{}_{(NO_2)_2} + CH_3OH.$$

Die Säure krystallisirt aus siedendem Alkohol in goldglänzenden, bei 256° schmelzenden Schuppen.

Natronsalz, $C_6H_2NH_2(NO_2)_2CO_2Na + H_2O$, lange gelbe Schuppen.

Methyläther und Aethyläther bilden gelbe, bei 165° resp. 135° schmelzende Blättchen.

Dinitro-p-Amidobenzoesäure, Chrysanissäure (42) $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{NO_2}$ entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitroanissäure (43) und durch Oxydation von Dinitro-p-Toluidin (45) (Schmp. 168°) mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Zur Darstellung (42, 43) wird Nitroanissäure mit dem dreifachen Gewicht rother, rauchender Salpetersäure gekocht oder die Säure (40 Grm.) in ein kaltes Gemisch von 140 Grm. Salpetersäure (1·4 spec. Gew.) und 160 Grm. Schwefelsäure eingetragen. Das Rohprodukt, welches ausser Dinitroanissäure, Di- und Trinitroanisol enthält, wird mit Ammoniak gekocht, die Chrysanissäure aus dem Filtrat mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, aus Alkohol in goldglänzenden Blättchen, welche bei 259° schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Säure wird durch Zinn und Salzsäure in Triamidobenzoesäure, durch Schwefelammonium in Nitrodiamidobenzoesäure übergeführt. Durch Kochen mit Kali entsteht Nitro-p-Oxybenzoesäure, welche durch Erhitzen mit Wasser auf 170° in Kohlensäure und o-o-Dinitrophenol (44), $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, gespalten wird. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird β-Trichlorbenzoesäure gebildet.

Ammonsalz bildet glänzende gelbe Nadeln.

Methyläther, aus chrysanissaurem Silber und Jodmethyl dargestellt, bildet goldglänzende, bei 144° schmelzende Blättchen.

Aethyläther bei 114° sehmelzende, grosse, glasglänzende Blätter.

Benzoylderivate der Oxysäuren.

Benzoylglycolsäure*), $CH_2{}^{OCOC_6H_5}_{CO_2H}$, entsteht durch Einwirknng von salpetriger Säure (1) auf eine wässrige Lösung von Hippursäure:

$$CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{CO_2H} + NO_2H = CH_2{}^{OCOC_6H_5}_{CO_2H} + H_2O + 2N,$$

*) 1) STRECKER, Ann. 68, pag. 54. 2) GÖSSMANN, Ann. 90, pag. 181, CONRAD, J. pr. Ch. [2] 15, pag. 251. 3) OTTO, Ann. 145, pag. 350. 4) STRECKER u. SOKOLOFF, Ann. 80, pag. 17. 5 Dies., Ann. 80, pag. 42. 6) WISLICENUS, Ann. 133, pag. 264. 7) DESSAIGNES, Jahr. 1867, pag. 307. 8) PERKIN, Ann. Suppl. 5, pag. 274. 9) ANSCHÜTZ u. PICTET, Ber. 13, pag. 1178. 10) ENGELHARDT und LATSCHINOFF, Z. Ch. 1868, pag. 234. 11) LÖSSNER, J. pr. Ch. [2] 10, pag. 235. 12) ZININ, Ann. 92, pag. 403. GEUTHER, SCHEITZ u. MARSH, Z. Ch. 1868, pag. 305. 13) MIQUEL, Ann. chm. 11, pag. 289 u. ff. 14) LEUCKART, Journ. pr. Ch. [2] 21, pag. 33. 15) CREATH, Ber. 7, pag. 1739. 16) KRETSCHMAR, Ber. 8, pag. 103. 17) PIKE, Ber. 6, pag. 755. 18) KRAUT, Jahresber. 1858, pag. 573. 19) HENNEBERG, STOHMANN u. RAUTENBERG, Ann. 124, pag. 181. 20) LIEBIG, Ann. 50, pag. 170. 21) HOFMEISTER, Jahresber. 1873, pag. 870. 22) SCHWARZ, Ann. 54, pag. 29. 23) HALLWACHS, Ann. 106, pag. 164. 24) WEISMANN, Jahresbericht 1858, pag. 572. 25) VERDEIL u. DOLLFUSS, Ann. 74, pag. 214. 26) MEISSNER u. SHEPARD, Untersuchungen über die Entstehung der Hippursäure im thierischen Organismus. Hannover 1866. 27) LAUTEMANN, Ann. 125, pag. 9. 28) GRÄBE u. SCHULTZEN, Ann. 142, pag. 346. 29) E. SALKOWSKI u. H. SALKOWSKI, Ber. 12, pag. 653. 30) NAUNYN u. SCHULTZEN, Z. chem. 1868,

oder durch Einleiten von Chlor (2) in eine alkalische Lösung der letzteren. Sie krystallisirt in Säulen oder Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und Aether. Durch Kochen mit Wasser oder besser mit Säuren resp. Alkalien zerfällt sie in Benzoesäure und Glycolsäure. Durch Natriumamalgam (3) wird sie in zwei isomere wasserstoffreichere Säuren $C_{18}H_{24}O_7$ umgewandelt, welche wenig untersucht sind. Die Salze (4) sind meist krystallinisch.

Das Kalksalz, $(C_9H_7O_4)_2Ca + H_2O$, bildet feine Nadeln. Ebenso das Barytsalz. Der Aethyläther, aus Chloressigsäureäther und benzoesaurem Natron dargestellt, siedet bei 277—279°.

Benzoylmilchsäure, $CH_3CH{}^{OCOC_6H_5}_{CO_2H}$, wird durch Erhitzen von Benzoesäure (3) mit Milchsäure auf 180° und durch Einwirkung von Benzoylchlorid (6) auf Milchsäure oder deren Salze dargestellt. Sie krystallisirt in farblosen, bei 112° schmelzenden Tafeln, welche schwer löslich in Wasser sind. Die Salze krystallisiren. Der bei 188° siedende

Aethyläther, $CH_3CH{}^{OCOC_6H_5}_{CO_2C_2H_5}$, wird durch alkoholisches Ammoniak in das Amid (6) $CH_3CH{}^{OCOC_6H_5}_{CONH_2}$ umgewandelt, welches bei 124° schmelzende Warzen bildet.

Bei allen Darstellungen der Benzoylmilchsäure entsteht ein öliges Hydrat (6), $C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$, welches bei längerem Stehen in die krystallisirte Säure übergeht.

Benzoylweinsäure, $\begin{matrix} CH(OCOC_6H_5)CO_2H \\ CH(OH)CO_2H \end{matrix}$, durch Erhitzen von Weinsäure (7) und Benzoesäure dargestellt, bildet mikroskopische Warzen. Ihr

Aethyläther (8), $C_{11}H_8O_7(C_2H_5)_2$, welcher durch Behandlung von Weinsäureäthyläther mit Benzoylchlorid entsteht, bildet bei 64° schmelzende Prismen.

Durch verdünntes alkoholisches Kali wird er in

Aethylbenzoylweinsäure, $\begin{matrix} CH(OCOC_6H_5)CO_2C_2H_5 \\ CH(OH)CO_2H \end{matrix}$, übergeführt, welche in Wasser schwer lösliche Krystallbüschel bildet. Durch Acetylchlorid wird der Benzoylweinsäureäther in

Acetylbenzoylweinsäureäthyläther, $\begin{matrix} CH(OCOC_6H_5)CO_2C_2H_5 \\ CH(OCOCH_3)CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, ein dickflüssiges Oel, umgewandelt.

pag. 29. 31) SCHMIEDEBERG u. BUNGE, Jahresber. 1876, pag. 66. 32) Jahresber. f. Thierchem. 1879, pag. 356; Ber. 12, pag. 2164. 33) LÖW, J. pr. chem. [2] 19, pag. 309. 34) DESSAIGNES, Ann. 87, pag. 325. 35) Derselbe, Jahresber. 1857, pag. 367. 36) JAZUKOWITSCH, Jahresber. 1867, pag. 430. 37) CURTIUS, J. pr. Ch. 26, pag. 145 u. ff. 38) CONRAD, J. pr. Ch. 15, pag. 241. 39) LIMPRICHT u. USLAR, Ann. 88, pag. 33. 40) KRAUT, Jahresber. 1863, pag. 348. 41) SCHWARZ, Ann. 75, pag. 201. Jahresber. 1878, pag. 775. MAIER, Ann. 127, pag. 161. 42) GORUP-BESANEZ, Ann. 125, pag. 217. 43) WARKLYN u. CHAPMANN, Jahresb. 1868, pag. 296. 44) OTTO, Ann. 134, pag. 303. 45) SCHWANERT, Ann. 112, pag. 59. 46) SCHWARZ, Ann. 54, pag. 29; 75, pag. 192. SCHABUS, Jahresber. 1850, pag. 411. KRAUT u. HARTMANN, Ann. 133, pag. 107. 47) SALKOWSKI, Jahresber. 1867, pag. 429. PUTZ, Jahresber. 1877, pag. 795. 48) CAMPANI u. BIZZORI, Bull. s. ch. 34, pag. 527. 49) CAMPANI, Ber. 11, pag. 1247. 50) JAQUEMIN u. SCHLAGDESCHAUFFEN, Jahresber. 1857, pag. 368. 51) OTTO, Ann. 122, pag. 129. 52) BERTAGNINI, Ann. 78, pag. 100—112. 53) SCHWANERT, Ann. 122, pag. 129. 54) CONRAD, J. pr. Ch. 15, pag. 254—258. 55) MAIER, Z. Ch. 1865, pag. 415. 56) PREUSSE, HOPPE-SEILER, Jahresber. 5, pag. 63. 57) GRIESS, Ber. 1, pag. 190. 58) JAFFÉE, Ber. 7, pag. 1673. 59) GRIESS, J. pr. Ch. 1, pag. 235. 60) CURTIUS, J. pr. Ch. 26, pag. 145 u. ff. 61) Ders., Ber. 16, pag. 756. 62) JAFFÉE, Ber. 10, pag. 1925; 11, pag. 406. 63) DESTREM, Ber. 12, pag. 290, 373.

Dibenzoylweinsäureanhydrid (9), $C_2H_2(OCOC_6H_5)_2{CO \atop CO}{>}O$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf trockene Weinsäure und krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 174° schmelzenden Nadeln.

Benzoyltraubensäureäther (8), $C_{11}H_8O_7(C_2H_5)_2$, wird aus Benzoylchlorid und Traubensäure erhalten. Krystalle, welche bei 57° schmelzen.

Benzoylisäthionsäure (10), ${CH_2OCOC_6H_5 \atop CH_2SO_3H}$. Freie Säure nicht bekannt. Das Kaliumsalz, $C_2H_4{OCOC_6H_5 \atop SO_3K}$, entsteht durch Erwärmen von Benzoylchlorid mit isäthionsaurem Kali auf 150°. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in grossen Tafeln, aus Alkohol in dünnen Blättern. Bariumsalz, $(C_9H_9SO_5)_2Ba + H_2O$, grosse dünne Tafeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Benzoylderivate der Amidosäuren.

Benzoylderivate der Carbaminsäure. Benzoylcarbaminsäureäthyläther (11), $CO{NHCOC_6H_5 \atop OC_2H_5}$, wird durch Kochen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Benzoylthiocarbaminsäureäther mit Bleioxyd dargestellt und krystallisirt aus 40—45proc. Alkohol in kurzen, bei 119° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Er enthält ein durch Kalium ersetzbares Wasserstoffatom. Das Salz, $C_{10}H_{10}NO_3K$, fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kali als körniger Niederschlag aus und ist leicht löslich in Wasser.

Benzoylharnstoff (12), $CO{NHCOC_6H_5 \atop NH_2}$, wird durch Erhitzen von Harnstoff mit Chlorbenzoyl oder Benzoesäureanhydrid dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in dünnen flachen Blättern, welche gegen 200° schmelzen. 1 Thl. ist in 24 Thln. siedendem Alkohol löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen zerfällt er in Benzamid uud Cyanursäure.

Aethylbenzoylharnstoff existirt in zwei isomeren Modificationen.

1. $CO{NHCOC_6H_5 \atop NHC_2H_5}$ entsteht durch Entschwefelung des Aethylthiobenzoylharnstoffs (13) mittelst gelben Quecksilberoxyds und bildet rhomboedrische, bei 192° schmelzende Krystalle. Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Aethylharnstoff entsteht (14) ein bei 168° schmelzender, in Nadeln krystallisirender Aethylbenzoylharnstoff, vielleicht identisch mit jenem.

2. $CO{N(C_2H_5)COC_6H_5 \atop NH_2}$, durch Behandlung des Benzoylthiocarbaminsäureäthers (11) mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus 40—45proc. Alkohol in ziemlich grossen Rhomboedern. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid wird er in einen bei 191° schmelzenden Körper übergeführt.

Dibenzoylharnstoff (15), $CO{NHCOC_6H_5 \atop NHCOC_6H_5}$, entsteht durch Erhitzen von Benzamid mit Chlorkohlenoxyd auf 160—170° und durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf kohlensaures Guanidin bei 100°. Er krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln. Schmp. 210°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniak und Benzoesäure.

Benzoylallophansäureäther (16), $CO{NHCOC_6H_5 \atop NHCO_2C_2H_5}$, durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Urethan dargestellt, bildet bei 163° schmelzende Krystalle.

Guanidinderivate, s. Guanidin.

Benzoylthiocarbaminsäure (13), $CS{NHCOC_6H_5 \atop OH}$. Die Säure ist nicht

bekannt. Ihre Aether entstehen durch Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Rhodanbenzoyl.

Methyläther, $CS\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\OCH_3\end{smallmatrix}$ (13), feine farblose Nadeln, welche bei 97° schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° zerfällt er in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Methylalkohol und Benzamid, beim Erhitzen auf 155° wird Ammoniak und Benzoesäure erzeugt. Durch alkoholisches Natron wird er in ein krystallinisches Natronsalz, $C_9H_8NSO_2Na$ übergeführt.

Aethyläther (11, 13), $CS\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\OC_2H_5\end{smallmatrix}$, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether schwer lösliche, gelbe, prismatische Krystalle, welche bei 73—74° schmelzen. Durch alkoholisches Kali entsteht das Salz, $C_{10}H_{10}NSO_2K$ (11), welches beim Digeriren mit Bromäthyl in alkoholischer Lösung ein schweres gelbes Oel, $CS\begin{smallmatrix}NCOC_6H_5C_2H_5\\OC_2H_5\end{smallmatrix}$ (?) liefert. Dasselbe zerfällt bereits bei 45° in Mercaptan und Benzonitril. Durch alkoholisches Ammoniak wird es in Aethylbenzoylharnstoff übergeführt.

Amyläther (13), kleine Prismen.

Phenyläther (13), $CS\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\OC_6H_5\end{smallmatrix}$, schwach gelbe, bei 93° schmelzende Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylthioharnstoff, $CS\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\NH_2\end{smallmatrix}$, entsteht durch Erhitzen von Thioharnstoff (17) mit Benzoylchlorid auf 120° und durch Einwirkung von Rhodanbenzoyl (13) auf schwaches Ammoniak. Er krystallisirt aus siedendem, wässrigen Alkohol in prismatischen Krystallen, welche bei 171° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylbenzoylthioharnstoff (13), $CS\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\NHC_2H_5\end{smallmatrix}$, aus Aethylamin und Rhodanbenzoyl dargestellt, bildet feine Prismen, welche bei 134° schmelzen. In Wasser unlöslich, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Phenylbenzoylthioharnstoff (13), $CS\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\NHC_6H_5\end{smallmatrix}$, aus Anilin und Rhodanbenzoyl erhalten, bildet lange, bei 148—149° schmelzende Nadeln. Salpetersäure erzeugt Nitrophenylbenzoylthioharnstoff, Schmelzp. 230°.

Benzylbenzoylthioharnstoff (13), $CS\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\NHCH_2C_6H_5\end{smallmatrix}$, Prismen. Schmelzp. 145°.

p-Tolylbenzoylthioharnstoff (13), $CS\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\NHC_6H_4CH_3\end{smallmatrix}$, lange bei 165° schmelzende Prismen.

Naphtylbenzoylthioharnstoff (13), $CS\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\NHC_{10}H_7\end{smallmatrix}$, gelbe, metallisch glänzende, bei 172—173° schmelzende Prismen.

Er wird durch Salpetersäure in ein Nitroprodukt umgewandelt.

Benzoylamidoessigsäure, Hippursäure, $CH_2\begin{smallmatrix}NHCOC_6H_5\\CO_2H\end{smallmatrix}$. Die Säure, bereits von ROUELLE im Kuhharn aufgefunden, wurde von VAUQUELIN und FOURCROY nach ihrem Vorkommen im Pferdeharn Hippursäure genannt.

Vorkommen und Bildungsweisen. Die Säure findet sich als normaler Bestandtheil im Harn von Pflanzenfressern, besonders von Ochsen (19), Kühen (18), Pferden (20), Schafen (21), Kameelen (22) etc. Der Gehalt des Harns an Hippursäure hängt von der Art des Futters und der Arbeit der Thiere ab. Der Harn

von Pferden (20), welche stark angestrengt werden, enthält z. B. nur Benzoesäure. Im normalen Menschenharn sind etwa 0·03—0·04 % Hippursäure enthalten; die Menge derselben kann jedoch durch vorherrschende vegetabilische Nahrung (24) und durch krankhafte Zustände des Organismus gesteigert werden. Im Ochsenharn (19), können bis zu 2·7 % Hippursäure enthalten sein, der Kuhharn (19), enthält durchschnittlich 1·3 %. Ausser im Harn findet sich die Hippursäure fertig gegebildet im Ochsenblut (25); sie ist auch in den Hautschuppen des Menschen bei Ichthyose aufgefunden worden.

Ueber die Entstehung (26) der Hippursäure im Thierkörper sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden. Gewisse aromatische Substanzen, z. B. Benzoesäure (27), Toluol (30), Phenylessigsäure (29), Phenylpropionsäure (29), Mandelsäure (28), Zimmtsäure (28), Chinasäure (27), gehen innerlich genommen in Hippursäure über. Substituirte Benzoesäuren werden auf dieselbe Weise in substituirte Hippursäuren, Homologe der Benzoesäure in Homologe der Hippursäure umgewandelt, so dass die Fähigkeit des thierischen Organismus, aromatische Säuren mit Glycocoll zu vereinigen, ganz allgemein zu sein scheint.

$$C_6H_5COOH + CH_2(NH_2)COOH = H_2O + CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{COOH}.$$

Sie wird nur durch anormale Zustände, z. B. durch Nierenaffectionen beim Menschen aufgehoben.

Die Bildung der Hippursäure wird durch die Nieren (31) vermittelt; bei einigen Thieren scheint sie jedoch auch in der Leber und im Darm (32) vor sich zu gehen. Als Quelle der im Harn von Pflanzenfressern auftretenden Hippursäure kann mit ziemlicher Sicherheit die in den Pflanzen vorkommende Benzoesäure resp. Chinasäure (33) angesehen werden. Ein Theil verdankt jedoch seine Entstehung den Eiweisskörpern (29), aus denen bei der pankreatischen Fäulniss sehr frühzeitig Phenylpropionsäure entsteht, welche dann im Organismus in Hippursäure übergeht. Auf diese Weise lässt sich auch die Anwesenheit von Hippursäure im Harn von Fleischessern und Hungernden erklären.

Synthetisch entsteht die Hippursäure durch Einwirkung von Glycocollzink (34) auf Chlorbenzoyl, durch Erhitzen von Glycocoll mit Benzoesäure (35) auf 160°, durch Erhitzen von Benzamid (36) mit Chloressigsäure auf dieselbe Temperatur und durch Erwärmen von Glycocollsilber (37) mit einer Lösung von Benzoylchlorid in Benzol, in letzterem Falle neben Hippurylamidoessigsäure, $CH_2{}^{NHCOCH_2NHCOC_6H_5}_{CO_2H}$, und einer Säure, $C_{10}H_{12}N_3O_4$.

$$CH_2{}^{NHAg}_{COOH} + C_6H_5COCl = CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{COOH} + AgCl.$$

$$2CH_2{}^{NHAg}_{COOH} + 2C_6H_5COCl = CH_2{}^{NHCOCH_2NHCOCH_5}_{COOH} + 2AgCl + C_6H_5COOH.$$

Zur Darstellung der Hippursäure wird das aus dem Harn von Pflanzenfressern durch Salzsäure abgeschiedene Produkt mit etwas weniger Wasser versetzt, als zur völligen Lösung bei Siedehitze erforderlich ist, die Masse durch Dampf zum Sieden gebracht und gleichzeitig Chlor eingeleitet, bis der Geruch desselben deutlich wird. Die heiss filtrirte Lösung wird rasch, am besten durch Vertheilung und häufiges Umgiessen abgekühlt, und die abgeschiedene Säure noch einmal in derselben Weise mit Chlor behandelt, bis die braune Lösung hellgelb geworden ist. Durch einmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle wird die aus dieser Lösung abgeschiedene Säure rein erhalten.

Die Hippursäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, langen, rhombischen Prismen, welche bisweilen undurchsichtig sind. Schmelzp. (38) 187·5°.

Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser (1 Thl. in 600 Thln. H_2O bei 0°) und Alkohol, leichter bei Siedehitze. Sie ist fast unlöslich in kaltem Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff (38). Von heissem Chloroform (37) wird sie nur schwierig aufgenommen. Sie zerfällt beim Erhitzen (39) auf 240—250° in Benzoesäure, Benzonitril und harzige Produkte. Beim Erhitzen mit Baryt (38, 40) wird Benzol, Methylamin und Ammoniak erzeugt. Durch Schmelzen mit Chlorzink wird ebenfalls Benzonitril gebildet. Durch Kochen mit Alkalien und Mineralsäuren wird die Säure in Benzoesäure und Glycocoll gespalten.

Wird die Hippursäure mit Bleisuperoxyd (41) und Schwefelsäure gekocht, so werden Hipparaffin (S. Aethylidendibenzamid) und Hipparin, $C_8H_9NO_2$ gebildet. Letzteres krystallisirt in grossen, bei 45·7° schmelzenden Nadeln. Durch Ozon (48) und MnO_4H (43) wird die Hippursäure vollständig zerstört. Salzsäure und chlorsaures Kali erzeugen Chlorsubstitutionsprodukte, Salpeter- und Schwefelsäure Nitrohippursäure. Die Umwandlung in Benzoylglycolsäure durch salpetrige Säure und Chlor wurde schon angeführt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam (44) auf eine conc. Lösung von Hippursäure in Natronlauge entsteht zunächst Hydrobenzursäure, $C_{18}H_{24}N_2O_6$, eine terpentinähnliche, erst nach langer Zeit erstarrende Masse, welche bei anhaltender Einwirkung von Natriumamalgam in Glycocoll und Hydrobenzylursäure, $C_{16}H_{21}NO_4$, ein gelbliches, allmählich erstarrendes Oel zerfällt. In saurer Lösung werden andere Produkte erzeugt. Wird 1 Mol. Hippursäure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid (45) destillirt, so gehen zuerst Phosphoroxychlorid und Benzoesäurechlorid, dann zwei neue Chloride, C_9H_6NOCl und $C_9H_5NOCl_2$, über. Ersteres bildet monokline Säulen, welche bei 40—50° schmelzen. Siedep. 220°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Das Chlorid $C_9H_5NOCl_2$, welches nur in kleiner Menge entsteht, ist ebenfalls krystallinisch.

Salze (46) und Aether der Hippursäure. Die Hippursäure ist eine starke Säure, welche Zink löst und kohlensaure Salze zerlegt. Die Salze sind meist löslich in Wasser.

Kalisalz, $CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{CO_2K} + H_2O$, ist undeutlich krystallinisch und bildet mit 1 Mol. Hippursäure atlasglänzende Blätter eines sauren Salzes. Ammonsalz, quadratische Säulen, giebt leicht Ammoniak ab. Barytsalz, $\left(CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{CO_2}\right)_2 Ba + H_2O$, bildet quadratische, das Kalksalz, $\left(CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{CO_2}\right)_2 Ca + 3H_2O$, rhombische Säulen. Das Zinksalz, $\left(CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{CO_2}\right)_2 Zn + 5H_2O$, bildet Blättchen. 1 Thl. ist bei 17° in 52 Thln. Wasser löslich. Das Blei, Kupfer und Silbersalz sind ebenfalls krystallinisch. Das Eisensalz (47), dessen Zusammensetzung verschieden angegeben wird, ist unlöslich in Wasser.

Hippursäuremethyläther (38), $CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{CO_2CH_3}$, durch Sättigen einer Lösung der Säure in Methylalkohol mit Salzsäure dargestellt, bildet weisse, bei 80·5° schmelzende Prismen. Der analog dargestellte

Hippursäureäthyläther (38), $CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{CO_2C_2H_5}$, krystallisirt in Nadeln, welche bei 60·5° schmelzen.

Butyläther (48), $CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{CO_2C_4H_9}$, Prismen, welche bei 40° schmelzen. Isobutyläther (48) und Isoamyläther (49) bilden bei 45—56° resp. bei 27—28° schmelzende Krystalle.

Hippursäureamid (38, 50), $CH_2{}^{NHCOC_6H_5}_{CONH_2}$, bildet sich beim längeren

Stehen des Methyl- oder Aethyläthers mit alkoholischem, oder beim Erwärmen mit conc. wässerigem Ammoniak. Bei 183° schmelzende Krystalle. In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist es fast unlöslich, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Mit conc. Salzsäure entsteht eine leicht zersetzbare Verbindung.

Substitutionsprodukte der Hippursäure.

m-Chlorhippursäure (51), $CH_2{<}^{NHCOC_6H_4Cl}_{CO_2H}$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Hippursäure, und zwar meist neben Dichlorhippursäure, von welcher sie durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser getrennt wird. Sie bildet sich ferner beim Durchgang von m-Chlorbenzoesäure durch den thierischen Organismus und wird im Harn abgeschieden. Unkrystallinische, zähe Masse, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Das Kalksalz, $(C_9H_7ClNO_3)_2Ca + 4H_2O$, und das Silbersalz sind krystallinisch.

Dichlorhippursäure (51), $CH_2{<}^{NHCOC_6H_3Cl_2}_{CO_2H}$, bildet eine körnige, krystallinische, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Masse. Durch Salzsäure wird sie in m-p-Dichlorbenzoesäure und Glycocoll zerlegt. Die Salze sind meist krystallinisch.

Bromhippursäure, $CH_2{<}^{NHCOC_6H_4Br}_{CO_2H}$; durch Einwirkung von Brom auf eine siedende alkoholische Lösung von Hippursäure (55) wird eine in feinen Nadeln krystallisirende Säure, wahrscheinlich m-Bromhippursäure, erhalten.

Die p-Bromhippursäure (56) findet sich neben p-Brombenzoesäure im Harn eines Hundes, welcher mit p-Bromtoluol gefüttert ist. Flache Nadeln.

Jodhippursäue, $CH_2{<}^{NHCOC_6H_4J}_{CO_2H}$; durch Einwirkung von Jodwasserstoff (57) auf Schwefelsäure-Diazohippursäure entsteht eine beständige, in Blättchen krystallisirende Jodhippursäure. Eine andere Säure (55) wird durch Einwirkung von Jod auf Hippursäure erhalten. Sie zersetzt sich bei 90° unter Abscheidung von Jod.

Nitrohippursäure (52, 53), $CH_2{<}^{NHCOC_6H_4NO_2}_{CO_2H}$, m-Nitrohippursäure.

Dieselbe (54) wird durch Erhitzen von 1 Thl. Hippursäure und 4 Thln. rother, rauchender Salpetersäure, welche mit dem gleichen Vol. conc. Schwefelsäure versetzt ist, in geschlossenen Gefässen auf 30—40° dargestellt und krystallisirt aus der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse nach mehrtägigem Stehen aus.

Die Säure entsteht auch beim Durchgang von m-Nitrobenzoesäure (52) durch den Organismus. Weisse Prismen, welche bei 162° schmelzen. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether.

Die Salze sind meist krystallinisch. Barytsalz, $(C_9H_7N_2O_5)_2Ba$, bildet Blättchen.

p-Nitrohippursäure (58) findet sich neben p-Nitrobenzoesäure in Form von p-nitrohippursaurem Harnstoff im Harn eines Hundes, welcher mit p-Nitrotoluol gefüttert ist. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, orangerothen Prismen, welche bei 129° schmelzen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether.

Das Barytsalz, $(C_9H_7N_2O_5)_2Ba + 4H_2O$, bildet unbeständige, schwach gelbe Nadeln. Der p-nitrohippursaure Harnstoff bildet perlmutterglänzende, bei 179—180° schmelzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aether.

m-Amidohippursäure (52, 53, 54), $CH_2{<}^{NHCOC_6H_4NH_2}_{CO_2H}$, wird durch Be-

handlung der m-Nitrohippursäure mit Schwefelammonium gewonnen. Blättchen oder kleine Nadeln. Schmp. 194°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Sie vereinigt sich mit Mineralsäuren zu zerfliesslichen Salzen. Durch salpetrige Säure wird sie in Oxyhippursäure umgewandelt.

m-Uramidohippursäure (59), $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOC_6H_4NHCONH_2}{CO_2H}$, durch Schmelzen von m-Amidobenzoesäure mit Harnstoff erhalten, bildet in heissem Wasser leicht lösliche Warzen. Neben der vorigen Säure entsteht eine geringe Menge von Carboxamidohippursäure (59), $C_{19}H_{18}N_4O_7$, welche in heissem Wasser schwer lösliche Blättchen bildet.

Hippurylamidoessigsäure (60), $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCH_2NHCOC_6H_5}{CO_2H}$, entsteht, wie bereits erwähnt, neben Hippursäure und einer Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber, welches in Benzol suspendirt ist. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Täfelchen, welche bei 206,5° schmelzen. Unlöslich in kaltem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in 1 Mol. Benzoesäure und 2 Mol. Glycocoll. Starke Säure, welche mit Silber, Barium, Kupfer, Zink und Thallium gut krystallisirende Salze bildet.

Aethyläther, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCH_2NHCOC_6H_5}{CO_2C_2H_5}$, bildet atlasglänzende Nadeln oder Tafeln. Schmp. 117°.

Amid, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOCH_2NHCOC_6H_5}{CONH_2}$, aus dem Aether und wässrigem Ammoniak dargestellt, bildet grosse, bei 202° schmelzende Krystalle.

Dasselbe verbindet sich mit Salzsäure zu einem durch Wasser zersetzlichen Salze. Durch Erhitzen von Glycocoll mit Hippursäureäthyläther entsteht neben der bereits erwähnten Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, eine bei 172° schmelzende Säure, welche als

Benzoyldiamidoacetylamidoessigsäure, $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot COCH_2NH\cdot COCH_2NHCOC_6H_5}{CO_2H}$, anzusehen ist.

Benzoyldiamidovaleriansäure (62). Benzoylornithin, $C_4H_7NH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOC_6H_5}{CO_2H}$, entsteht durch Kochen von Ornithursäure mit Salzsäure bis zur Lösung. Sie bildet farblose, harte, bei 230° schmelzende Nadeln. In Wasser ist sie leicht, in Aether und Alkohol kaum löslich. Durch Kochen mit conc. Salzsäure wird sie in Benzoesäure und Diamidovaleriansäure gespalten.

Dibenzoylamidovaleriansäure (62), Ornithursäure, $C_4H_7\genfrac{}{}{0pt}{}{(NHCOC_6H_5)_2}{CO_2H}$. Sie bildet sich im Organismus von Vögeln, welche mit Benzoesäure gefüttert werden, und ist in den Excrementen derselben enthalten. Zur Darstellung werden die Excremente mit Alkohol ausgekocht und die darin enthaltene Säure auf einem complicirten Wege gereinigt. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln, welche bei 182° schmelzen. Sie ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Aether, leicht löslich in Essigäther. Schwache Säure, welche mit schweren Metallen unlösliche Salze bildet.

Benzoylamidocapronsäureanhydrid (63), $\left(C_5H_{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOC_6H_5}{CO}\right)_2O$, ist eine in Wasser unlösliche, amorphe Substanz, welche beim Erhitzen von Leucin mit Benzoylchlorid auf 100° entsteht. Schmp. 85°.

Benzophosphinsäure*) (1), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{PO(OH)_2}{CO_2H}$, wird durch Oxydation von

*) 1) MICHAELIS u. PANEK, Ber. 14, pag. 405. 2) LA COSTE, Ann. 208 u. ff. 3) MICHAELIS u. CZIMATIS, Ber. 15, pag. 2018.

p-Tolylphosphinsäure, $C_6H_4{}^{PO(OH)_2}_{CH_3}$, mit übermangansaurem Kalium, auf dem bei Benzarsinsäure beschriebenen Wege dargestellt. Sie krystallisirt aus Salzsäure in glänzenden Tafeln, aus heissem Wasser in atlasglänzenden Nadeln. Sie schmilzt über 300° unter Zersetzung. Durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid entsteht Benzophosphorsäurechlorid, $C_6H_4{}^{POCl_2}_{COCl}$, eine bei 83° schmelzende und bei 315° völlig unzersetzt siedende Krystallmasse.

Die Säure ist dreibasisch. Das zweifachsaure Kaliumsalz, $C_6H_4{}^{PO(OH)_2}_{CO_2K} + H_2O$, bildet feine, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Aus seiner Lösung in HCl wird das schwer lösliche

übersaure Salz, $C_6H_4{}^{PO(OH)_2}_{CO_2K} + C_6H_4{}^{PO(OH)_2}_{CO_2H}$, abgeschieden.

Das Silbersalz ist amorph; der daraus gewonnene Methyläther flüssig.

Trimethylphosphorbenzbetaïn (3), $C_6H_4{}^{P(CH_3)_3}_{CO}{>}O + 3H_2O$. Das salzsaure Salz entsteht durch Oxydation von p-Tolyltrimethylphosphoniumchlorid, $C_6H_4{}^{P(CH)_3Cl}_{CH_3}$, mit Kaliumpermanganat. Die freie Base wird durch Alkalien aus dem Chlorhydrat abgeschieden und krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten Rhomboedern. Sie bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Das salzsaure Salz, $C_6H_4{}^{P(CH_3)_3Cl}_{COOH}$, bildet kurze, glänzende Prismen.

p-Benzarsinsäure (2), $C_6H_4{}^{AsO(OH)_2}_{CO_2H}$, entsteht durch Oxydation von Tolylarsinsäure, $C_6H_4{}^{AsO(OH)_2}_{CH_3}$.

Zur Darstellung versetzt man eine Lösung von 10 Grm. Tolylarsinsäure mit 6 Grm. KOH in $\frac{1}{4}$ Liter Wasser allmälich mit 14 Grm. Kaliumpermanganat in $\frac{3}{4}$ Liter Wasser, und lässt bis zur Entfärbung bei 60° stehen. Nachdem das Mangansuperoxyd durch Filtration entfernt ist, wird die auf ein kleines Vol. eingedampfte Lösung mit Essigsäure versetzt, und der Ueberschuss an Säure auf dem Wasserbade verjagt. Der trockene Rückstand wird mehrmals mit Alkohol ausgekocht, wobei unter Lösung von Kaliumacetat saures benzarsinsaures Kalium zurückbleibt. Letzteres wird in heisser Salzsäure gelöst, worauf beim Erkalten die Säure in Krystallen abgeschieden wird.

Sie bildet grosse, farblose, durchsichtige Tafeln, löslich in heissem Alkohol. Durch Erhitzen geht die Säure unter Wasserverlust in

Arsinobenzoesäure, $C_6H_4{}^{AsO_2}_{CO_2H}$, über, welche ein gelbes Pulver bildet. Jodwasserstoff und Phosphor führen die Benzarsinsäure in

Benzarsinjodür, $C_6H_4{}^{AsJ_2}_{CO_2H}$, gelbe, bei 153° schmelzende Krystalle über. Durch Phosphortrichlorid wird sie in Benzarsinchlorür, $C_6H_4{}^{AsCl_2}_{CO_2H}$, umgewandelt, welches farblose, bei 157° schmelzende Nadeln bildet.

Die Benzarsinsäure ist in kohlensauren Salzen unter Kohlensäureentwicklung löslich.

Das übersaure Kaliumsalz, $C_6H_4{}^{AsO(OH)_2}_{CO_2K} + C_6H_4{}^{AsO(OH)_2}_{CO_2H}$, bildet trikline Tafeln.

Das neutrale Silbersalz, $C_6H_4{}^{AsO(OAg)_2}_{CO_2Ag}$, ist ein weisser, amorpher Niederschlag. Es liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° den

Methyläther, $C_6H_4{}^{AsO(OH)_2}_{CO_2CH_3}$, eine durch kochendes Wasser zersetzliche Krystallmasse.

p-Benzarsinige Säure, $C_6H_4{}^{As(OH)_2}_{CO_2H}$, wird aus der Lösung von Benzarsinjodür in kohlensaurem Natron durch Salzsäure gefällt und krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, feinen Nadeln. Schmp. 145—160°. Sie verliert beim Erhitzen 1 Mol. Wasser und bildet $C_6H_4{}^{AsO}_{CO_2H}$.

Das Kalksalz, $\left(C_6H_4{}^{As(OH)_2}_{CO_2}\right)_2Ca$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen.

p-Dibenzarsinsäure, $AsO{}^{OH}_{(C_6H_4CO_2H)_2}$, entsteht durch Oxydation von Ditolylarsinsäure, $AsO{}^{OH}_{(C_6H_4CH_3)_2}$, mit Kaliumpermanganat. Glänzende Blättchen, in Alkohol und Wasser schwer löslich. Sie wird durch Jodwasserstoff und rothen Phosphor in Dibenzarsinjodür, $As{}^{J}_{(C_6H_4CO_2H)_2}$, und dieses durch kohlensaures Natron in Dibenzarsinige Säure, $As{}^{OH}_{(C_6H_4CO_2H)_2}$, übergeführt.

p-Tribenzarsinsäure, $As{}^{(OH)_2}_{(C_6H_4CO_2H)_3}$, entsteht durch Oxydation von Tritolylarsin $As(C_6H_4CH_3)_3$ mit Kaliumpermanganat und krystallisirt aus Alkohol oder Aether in krystallinischen Krusten. Durch Jodwasserstoff und Phosphor entsteht tribenzarsinige Säure.

Thiobenzoesäuren*) entstehen aus Benzoesäure durch Austausch des Sauerstoffes im Carboxyl gegen Schwefel. Es sind demnach drei Thioderivate möglich, welche den folgenden Formeln entsprechen.

C_6H_5COSH	C_6H_5CSOH	C_6H_5CSSH
α-Thiobenzoesäure	β-Thiobenzoesäure	Dithiobenzoesäure.

α-Thiobenzoesäure (1), C_6H_5COSH. Das Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium und durch Kochen von Benzoesäureanhydrid oder Benzoesäurephenyläther mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Benützt man zur Darstellung Benzoylchlorid, so wird das ausgeschiedene Chlorkalium abfiltrirt, der Alkohol verdunstet und die Säure aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure gefällt. Gelbes Oel, welches durch Abkühlung erstarrt und gegen 24° schmilzt. Die Säure wird bereits durch den Sauerstoff der Luft in Benzoyldisulfid umgewandelt.

Das Kalisalz, C_6H_5COSK, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Tafeln.

Das Barytsalz, $(C_6H_5COS)_2Ba$, bildet wasserhaltige Blättchen. Blei- und Silbersalz sind weisse, leicht zersetzliche Niederschläge.

Thiobenzoesäureäthyläther (2), $C_6H_5COSC_2H_5$, aus Bleimerkaptan und ätherischem Benzoylchlorid dargestellt, ist ein bei 243° siedendes, nach Mercaptan riechendes Oel.

Thiobenzoesäurephenyläther (3), $C_6H_5COSC_6H_5$, wird durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Phenylsulfhydrat erhalten und krystallisirt aus Benzol in glänzenden, bei 56° schmelzenden Nadeln. Der analog dargestellte

*) 1) Engelhardt, Latschinoff u. Malyscheff, Z. Ch. 1868, pag. 353—57. 2) Tüttscheff, Z. J. 1863, pag. 483. 3) Schiller u. Otto, Ber. 9, pag. 1634. 4) Otto u. Lüders, Ber. 13, pag. 1285. 5) Mossling, Ann. 118, pag. 303. 6) Klinger, Ber. 15, pag. 865. 7) Engelhardt, Latschinoff, Z. Ch. 1868, pag. 455. 8) Cahours, J. 1847—48, pag. 595. 9) Bernthsen, Ann. 192, pag. 31. 10) Hofmann, Ber. 1, pag. 102. 11) Ders., Ber. 2, pag. 645. 12) Klinger, Ann. 192, pag. 48. 13) Wanstrat, Ber. 6, pag. 332—35. 14) Bernthsen, Ann. 197, pag. 348—50. 15) Pinner u. Klein, Ber. 11, pag. 1825. 16) Engler, Ann. 149, pag. 299. 17) Hofmann, Ber. 1, pag. 197.

p-Tolyläther (3), $C_6H_5COSC_6H_4CH_3$, bildet grosse, bei 75° schmelzende Säulen.

Thiobenzoesäurebenzyläther (4), $C_6H_5COSCH_2C_6H_5$, aus Benzylmercaptan und Benzoylchlorid entstehend, bildet bei 39,5° schmelzende Krystalle des asymetrischen Systems.

Benzoylsulfid (1), $\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}S$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf trockenes thiobenzoesaures Kalium und krystallisirt aus Aether in grossen, bei 48° schmelzenden Prismen. Unlöslich in kaltem Wasser. Durch Erwärmen mit Ammoniak wird es in Benzamid und Thiobenzoesäure zerlegt.

Benzoyldisulfid, $\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}S_2$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. verdünnter Salpetersäure auf Thiobenzoesäure, durch Erhitzen von Benzoesäureanhydrid in einem Schwefelwasserstoffstrome (5) und durch Behandlung einer wässerigen Lösung von thiobenzoesaurem Kali mit Eisenchlorid oder Jod (1).

$$2(C_6H_5COSK) + 2J = \begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}S_2 + 2JK.$$

Letztere Methode ist die geeigneteste zur Darstellung. Es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Prismen oder sechsseitigen Tafeln, welche bei 128° schmelzen und meist etwas röthlich gefärbt sind.

β-Thiobenzoesäure (6), C_6H_5CSOH, soll durch Oxydation von Benzylidensulfid C_6H_5CHS mit Salpetersäure entstehen. Nach neueren Untersuchungen ist das sogen. Benzylidensulfid identisch mit Benzyldisulfid, und daher die Existenz der Säure mehr als zweifelhaft.

Dithiobenzoesäure (7) C_6H_5CSSH. Das Kaliumsalz entsteht durch längeres Digeriren einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung von Schwefelkalium mit Benzotrichlorid.

$$C_6H_5CCl_3 + 2K_2S = 3KCl + C_6H_5CS_2K.$$

Zur Darstellung der Säure wird das Chlorkalium abfiltrirt, aus der Lösung zunächst durch Zusatz von wenig essigsaurem Blei Schwefelblei gefällt, und darauf durch weiteren Zusatz dithiobenzoesaures Blei, in Gestalt von rothen Nadeln abgeschieden. Dasselbe wird aus siedendem Benzol umkrystallisirt, mit Salzsäure zerlegt, und die Säure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Rothviolettes, sehr unbeständiges Oel, in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich. Es verharzt an der Luft.

Dithiobenzoesaures Blei, $(C_6H_5CS_2)_2Pb$, bildet feine, rothe Nadeln. Dithiobenzoesaures Quecksilber, $(C_6H_5CS_2)_2Hg$, krystallisirt aus Alkohol in röthlich gelben Blättchen.

p-Chlordithiobenzoesäure, $C_6H_4ClCS_2H$, aus p-Chlorbenzotrichlorid, $C_6H_4ClCCl_3$, dargestellt, ist ebenfalls ein violettrothes Oel.

Thiobenzamid (8, 9), $C_6H_5CSNH_2$. Dasselbe wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit wenig Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Benzonitril dargestellt.

$$C_6H_5CN + H_2S = C_6H_5CSNH_2.$$

Das Amid krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 117° schmelzen. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Wasser wird Benzonitril regenerirt. Durch Zink und Salzsäure wird es in alkoholischer Lösung in Benzylamin (10) umgewandelt. Natriumamalgam (12) erzeugt neben anderen Produkten amorphes und krystallisirtes Benzylidensulfid. Wird die alkoholische Lösung mit Jod (11) versetzt, so wird unter Abscheidung von Schwefel eine in weissen, bei 90° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S$ erhalten, welche durch Zink und Salzsäure in eine mit dem Aethenyldiphenyldiamin isomere Base

$C_{14}H_{14}N_2$ (11) übergeführt wird. Die letztere krystallisirt aus Wasser in Blättchen (Schmp. 71°) und bildet gut krystallisirende Salze.

Benzimidothioäthyläther (14), $C_6H_5C{=NH \atop -SC_2H_5}$. Das salzsaure Salz entsteht durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von Benzonitril und Mercaptan, das jodwasserstoffsaure Salz wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf Thiobenzamid erhalten. Der aus diesen Salzen durch Alkali abgeschiedene Aether ist ein in Wasser leicht lösliches Oel, welches leicht in Mercaptan und Benzonitril zerfällt.

Das Chlorhydrat, $C_6H_5C{NHHCl \atop SC_2H_5}$, bildet dicke, bei 188° schmelzende Prismen, das Jodhydrat, $C_6H_5C{NHJH \atop SC_2H_5}$, bei 142° schmelzende, monokline Krystalle.

Benzimidothioamyläther (15), $C_6H_5C{NH \atop SC_5H_{11}}$, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, dessen in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat aus Amylmercaptan, Benzonitril und Salzsäure gebildet wird.

Benzimidothiobenzyläther (14), $C_6H_5C{NH \atop SCH_2C_6H_5}$, ist eine sehr unbeständige Base. Das Chlorhydrat, analog dem vorigen erhalten, bildet bei 181° schmelzende Tafeln.

Amidothiobenzamid, $C_6H_4{NH_2 \atop CSNH_2}$, ist in zwei Modificationen bekannt, welche durch Reduction von m- und p-Nitrobenzonitril mit Schwefelammonium entstehen.

m-Amidothiobenzamid (17) krystallisirt aus Wasser in Nadeln, welche über 100° in H_2S und Benzonitril zerfallen. Schwache Base. Durch Jod (13) wird sie in eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_2S$ umgewandelt.

p-Amidothiobenzamid (17) bei 170° schmelzende Krystalle. A. WEDDIGE.

Benzol*), Phenylwasserstoff, Benzin, C_6H_6. Dasselbe wurde 1825 zuerst von FARADAY (1) im Oelgase aufgefunden und 1833 von MITSCHERLICH (2) durch trockne Destillation von Benzoesäure mit Kalk in reinem Züstande dargestellt. LEIGH (3) und später HOFMANN (4) wiesen seine Anwesenheit im Steinkohlentheer nach.

Das Benzol entsteht durch Destillation von Benzolcarbonsäuren mit Kalk und beim Durchleiten (5) von kohlenstoffreicheren aromatischen Kohlenwasserstoffen und von Substanzen der Fettsäurereihe, wie Essigsäure, Alkohol, Aethyläther etc. durch glühende Röhren. Besonders reichlich wird es nach letzterer Methode aus Acetylen (6), C_2H_2, erhalten, jedoch neben kleinen Mengen von Styrol, Naphtalin und anderen complicirt zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen. Es bildet sich ferner bei der trockenen Destillation der Chinasäure (7), beim Ueber-

---

*) 1) POGG., Ann. 5, pag. 306. 2) Ann. 9, pag. 39. 3) Mon. scient. 1865, pag. 446. 4) Ann. 54, pag. 200. 5) BERTHELOT, Jahresb. 1866, pag. 542. 6) Ders., Jahresber. 1866, pag. 515. 7) WOEHLER, Ann. 51, pag. 146. 8) BOLLEY, Handbuch d. chem. Technologie V. 2, pag. 203 u. ff. 9) HOFMANN, Ber. 4, pag. 163, 10) Ber. 15, pag. 2893; Ber. 16, pag. 1465. 11) GROTH, Ber. 3, pag. 450. 12) THOMSEN, Ber. 15, pag. 328. 13) ANDRIEENZ, Ber. 6, pag. 442. PISATI u. PATERNÒ, J. 1874, pag. 368. JANOVSKY, Monatsh. d. Ch. 1, pag. 311. 14) WREDEN u. ZNATOWICZ, Ann. 187, pag. 163. 15) LEEDS, Ber. 14, pag. 975. 16) CARIUS, Ann. 148, pag. 50. 17) CARSTANJEN, J. pr. Ch. 107, pag. 331. 18) ETARD, Ann. ch. phys. 22, pag. 218—287. Ber. 14, pag. 848. 19) KRAFFT, Ber. 10, pag. 797. 20) CARIUS, Ann. 140, pag. 322. 21) LEEDS, Ann. chem. 2, pag. 277. 22) ABELJANZ, Ber. 9, pag. 10. 23) MITSCHERLICH, POGG. 35, pag. 370. HEYS, Z. Ch. 1871, pag. 293. LEEDS u. EVERHARDT, Am. chem. 2, pag. 205. 24) ZININ, Z. Ch. 1871, pag. 284. 25) MITSCHERLICH, POGG. 35, pag. 374. 26) CARIUS, Ann. 136, pag. 323; 140, pag. 322. 27) GUSTAVSON, Ber. 11, pag. 2151.

leiten von Phenoldampf über glühenden Zinkstaub und bei der trokenen Destillation von Holz und besonders von Steinkohlen.

Darstellung. Das in der chemischen Industrie (8) in grossen Mengen gebrauchte Benzol wird lediglich aus Steinkohlentheer gewonnen. Es wird das bei der Destillation des Theers zuerst übergehende leichte Theeröl durch Schütteln mit Natronlauge und Schwefelsäure von Phenolen und basischen Körpern befreit, und dann in besonders construirten Apparaten einer sorgfältigen Rectifikation unterworfen, wobei zunächst ein aus Schwefelkohlenstoff, Amylen, Alkohol, Acetonitril und anderen Substanzen bestehender Vorlauf, dann Benzol und später Toluol und Homologe übergehen. Zur Reindarstellung bringt man das Benzol durch Eis zum Gefrieren (9) und befreit es durch Pressen von den nicht erstarrenden homologen Kohlenwasserstoffen.

Das aus Steinkohlentheer dargestellte Benzol, welches lange Jahre für ein chemisches Individuum gehalten wurde, enthält nach den neuesten Untersuchungen von V. MEYER (10) als steten Begleiter einen schwefelhaltigen Körper, das Thiophen, C_4H_4S. Im reinsten Benzol sind circa 0·5 % enthalten. Es kann dem Benzol durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure entzogen werden.

Ueber die Constitution des Benzols sowie über die Bezeichnung seiner Derivate s. Art. Aromatische Verbindungen, pag. 39.

Eigenschaften und Umwandlungen. Das Benzol ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unter 0° zu rhombischen Prismen (11) erstarrt. Schmp. circa + 6°. Benzol siedet bei 80·3° (12) und brennt mit leuchtender Flamme. Spec. Gew. (13) = 0·885 bei 15°. Verbrennungswärme (12) des aus Theer dargestellten Benzols bei 19° = 805800^c, des aus Hippursäure dargestellten = 787950^c. Benzol ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether etc. Es löst sehr leicht Fette und Harze, daher seine Anwendung als Fleckwasser.

Wird Benzol (14) durch glühende Röhren geleitet, so entstehen: Diphenyl, Diphenylbenzol, Isodiphenylbenzol, Triphenylen, Benzerythren und ölige Kohlenwasserstoffe.

Die meisten Reductionsmittel greifen das Benzol nicht an. Durch Erhitzen mit conc. Jodwasserstoff (14) auf 280° entsteht Hexahydrobenzol. Ozon (15) verwandelt das Benzol in Essigsäure und Oxalsäure. Bringt man Benzol mit gelbem Phosphor, der mit Wasser übergossen ist, zusammen, so entsteht durch das nascirende Ozon im Sonnenlicht Oxalsäure und Phenol (15). Letzteres (15) wird auch durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Palladiumwasserstoff auf Benzol erzeugt. Braunstein (16) und Schwefelsäure oxydiren Benzol zu Ameisensäure, Benzoesäure und Phtalsäure. Chromoxychlorid (17) führt Benzol in Eisessiglösung in Trichlorchinon über. Mit reinem Benzol vereinigt sich das Chlorid zu der Verbindung $C_6H_4(CrO_2Cl)_2$ (18), welche mit Wasser Chinon liefert. Durch Einwirkung von chlorsaurem Kali (19) und verdünnter Schwefelsäure entsteht Dichlorchinon und Trichlorhydrochinon. Unterchlorige Säure (20) verbindet sich mit dem Benzol zu Phenosechlorhydrin, $C_6H_6(ClOH)_3$. Chlor und Brom verbinden sich im Sonnenlicht direkt mit dem Benzol, ausserdem wirken sie substituirend auf den Wasserstoff desselben ein. Jod substituirt denselben nur bei Gegenwart von Jodsäure. Salpetersäure bildet Nitroprodukte. Wird Untersalpetersäure (21) in Benzol geleitet, so entstehen unter anderem Nitrobenzol, Pikrinsäure und Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure führt das Benzol in Sulfosäuren, Schwefelsäureanhydrid in Sulfobenzid über. Kalium (22) erzeugt Benzolkalium. Das Benzol bildet zwei Reihen von Derivaten: Additionsprodukte und Substitutionsprodukte.

Additionsprodukte des Benzols.

Hexahydrobenzol (14), $C_6H_6H_6$, entsteht durch fünfstündiges Erhitzen von 0·6 Ccentim. Benzol mit 20 Ccentim. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 280°. Bei 69° siedende Flüssigkeit. Spec.-Gew. = 0·76 bei 0°.

Benzolhexachlorid (23), $C_6H_6Cl_6$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Benzol im Sonnenlicht oder durch Einleiten von Chlor in siedendes Benzol. Glänzende monokline Krystalle, welche bei 157° schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Es siedet bei 288° und zerfällt dabei in Salzsäure und o-p-Trichlorbenzol, eine Umsetzung, welche sehr leicht und vollständig durch alkoholisches Kali erfolgt.

$$C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3HCl.$$

Durch Einwirkung von Zink (24) auf die alkoholische Lösung wird Benzol regenerirt. Die Substitutionsprodukte des Benzolhexachlorid sind bei den entsprechenden Benzolderivaten beschrieben.

Benzolhexabromid (25), $C_6H_6Br_6$, aus Benzol und Brom im Sonnenlicht dargestellt, krystallisirt aus Aether in mikroskopischen, schiefen, rhombischen Säulen. Es zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromwasserstoffsäure und Tribrombenzol. Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf eine Benzollösung von Benzolhexabromid entsteht ein Produkt, aus welchem durch Chromsäure Benzoesäure, Dibrombenzoesäure, Iso- und Terephtalsäure erhalten werden.

Unterchlorigsäure Benzol (26), $C_6H_6(ClOH)_3$.

Zu seiner Darstellung wird aus 216 Grm. Quecksilberoxyd und 1 Liter Wasser durch Einleiten von Chlor unterchlorige Säure bereitet, auf 0° abgekühlt, 26 Grm. Benzol zugesetzt und nach zweitägigem Stehen im Dunkeln das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Verbindung mit Aether ausgezogen.

Farblose, dünne Blättchen, welche bei 10° schmelzen. Unzersetzt flüchtig, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Durch Einwirkung von kohlensaurem Natron wird ein dem Traubenzucker isomerer Körper, die Phenose, $C_6H_6(OH)_6$, erzeugt (s. Zucker).

Aluminiumchlorid-Benzol (27), $6C_6H_6 \cdot Al_2Cl_6$, durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Aluminiumchlorid in Benzol dargestellt, bildet ein orangefarbenes Oel, welches bei — 5° zu einer krystallinischen Masse erstarrt und bei + 3° schmilzt. Spec.-Gew. = 1·14 bei 0°, 1·12 bei 20°. Ueberschüssiges Brom erzeugt Hexabrombenzol. Aluminiumbromid liefert eine analoge Verbindung.

Substitutionsprodukte des Benzols.

Chlorsubstitutionsprodukte.*) Chlorbenzol, C_6H_5Cl. Dasselbe ent-

*) 1) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 176, pag. 27 u. ff. 2) Dies., Ann. 182, pag. 94. 3) MÜLLER, Z. Chem. 1864, pag. 65. 4) ARONHEIM, Ber. 8, pag. 1400. 5) DUBOIS, Z. Chem. 1866, pag. 705. 6) GERHARDT u. LAURENT, Ann. 75, pag. 79. 7) ANDRIEENZ, Ber. 6, pag. 443, 8) KRAMERS, Ann. 189, pag. 135. 9) KEKULÉ, Ber. 6, pag. 944. 10) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 192, pag. 228—236. 11) Dies., Ann. 192, pag. 236—240. 12) LADENBURG, Ann. 172, pag. 331. 13) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 150, pag. 247. 14) MÜLLER, Z. Ch. 1864, pag. 40. 15) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 150, pag. 309. 16) REGNAULT, Ann. 30, pag. 350. BASSET, Z. Ch. 1867, pag. 732. 17) GRÄBE, Ann. 146, pag. 32. 18) BERTHELOT u. JUNGFLEISCH, Ann. Suppl. 7, pag. 256. 19) RUOFF, Ber. 9, pag. 1483. 20) MERZ u. WEITH, Ber. 5, pag. 460. 21) COUPER, Ann. 104, pag. 225. 22) ANDRIEENZ, Ber. 6, pag. 443. 23) RIESE, Ann. 164, pag. 176. 24) KÖRNER, J. 1875, pag. 302—304. 25) MEYER u. STÜBER, Ann. 165, pag. 169. 26) WURSTER, Ann. 176, pag. 170. 27) FRIEDEL, J. 1869, pag. 387. 28) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 563. 29) HERZIG, Ber. 12, pag. 1265. 30) KÖRNER, J. 1875, pag. 308—312. 31) WROBLEVSKY, Ber. 7, pag. 1060. 32) MAYER, Ann. 137, pag. 225. 33) MITSCHERLICH, Ann. 16, pag. 173.

steht durch Einwirkung von Chlor auf Benzol bei Gegenwart von Jod (3) oder Molybdänpentachlorid (4), durch Erhitzen von Benzol mit Sulfurylchlorid (5) auf 150° und durch Behandlung von Phenol mit Phosphorpentachlorid (6).

$$C_6H_6 + 2Cl = C_6H_5Cl + HCl,$$
$$C_6H_6 + SO_2Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2 + HCl,$$
$$C_6H_5OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl.$$

Zur Darstellung leitet man in Benzol, welches mit Jod oder Molybdänpentachlorid versetzt ist, annähernd 2 Atome Chlor, wäscht das Produkt mit wässrigem Alkali und reinigt das getrocknete Oel durch Destillation.

Stark lichtbrechendes Oel (7), welches bei 132° siedet, bei — 50° krystallinisch erstarrt und bei — 40° wieder schmilzt. Wird es in Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet, so entstehen Diphenyl, Chlordiphenyl und Diphenylbenzol. Braunstein und Schwefelsäure liefern Ameisensäure und p-Chlorbenzoesäure. Wird Chlorbenzol einem Hunde eingegeben, so geht es als Chlormercaptursäure, $C_{11}H_{12}ClNSO_3$ in den Harn über. Rauchende Salpetersäure führt Chlorbenzol in o- und p-Chlornitrobenzol über.

Dichlorbenzol (1, 2), $C_6H_4Cl_2$. 1. o-Dichlorbenzol, entsteht in kleiner Menge, neben p-Dichlorbenzol als Hauptprodukt, durch Einwirkung von 2 Mol. Chlor auf jodhaltiges Benzol.

Das flüssige o-Dichlorbenzol wird zunächst durch Abpressen von dem festen p-Derivat getrennt, dann das Oel 48 Stunden mit rauchender Schwefelsäure auf 210° erhitzt, wobei nur die o-Verbindung als Sulfosäure in Lösung geht. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Baryt, zersetzt den o-chlorbenzolsulfosauren Baryt mit Schwefelsäure und zerlegt die freie Säure durch Destillation:

$$C_6H_3Cl_2SO_3H + H_2O = SO_4H_2 + C_6H_4Cl_2.$$

Das o-Dichlorbenzol wird auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Chlorphenol erhalten. Flüssigkeit, welche bei 179° siedet. Spec. Gew. = 1·3278 bei 0°. Erstarrt nicht bei — 14°. Durch Salpetersäure entsteht bei 43° schmelzendes Dichlornitrobenzol.

2. m-Dichlorbenzol (2) entsteht durch Einwirkung von Aethylnitrit auf Dichloranilin und ist auch aus m-Diamidobenzol erhalten worden. Siedep. 172°. Spec. Gew. = 1·307 bei 0°. Durch Salpetersäure entsteht bei 33° schmelzendes Dichlornitrobenzol.

3. p-Dichlorbenzol, dessen Entstehung unter o-Dichlorbenzol besprochen ist, bildet sich ausserdem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (1) auf p-Chlorphenol und p-Phenolsulfosaures Kali (9). Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Blättern, welche bei 53° schmelzen. Siedep. 172°. Leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether und Benzol. Salpetersäure liefert bei 54·5° schmelzendes Dichlornitrobenzol.

Trichlorbenzol (10), $C_6H_3Cl_3$. 1. $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}$, wird durch Einwirkung von Salpetrigsäureäther auf Trichloranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}$ dargestellt. Es krystallisirt

34) WURSTER, Ber. 6, pag. 1490. 35) BAESSMANN, Ann. 191, pag. 206—8. 36) MAYER, Ann., pag. 137, 227. 37) KÖRNER, J. 1875, pag. 343. 38) RICHTER, Ber. 8, pag. 1428. 39) RICHE u. BÉRARD, Ann. 133, pag. 52. 40) KEKULÉ, Ann. 137, pag. 161—172. 41) HALBERSTADT, Ber. 14, pag. 911. 42) DIEHL, Ber. 11, pag. 191. 43) GESSNER, Ber. 9, pag. 1507. 44) RUOFF, Ber. 11, pag. 403. 45) KÖRNER, J. 1875, pag. 319. 46) Ders., J. 1875, pag. 326. 47) SCRUGHAM, Ann. 92, pag. 318. 48) GRIESS, Ann. 137, pag. 76. 49) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 318. 50) KEKULÉ, Z. Ch. 1866, pag. 688. 51) SCHÜTZENBERGER, Jahresber. 1862, pag. 251. 52) RUDOLPH, Ber. 11, pag. 81. 53) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 176, pag. 43. 54) GRIESS, Z. Ch. 1866, pag. 455.

aus Alkohol in langen, breiten Tafeln, welche bei 53—54° schmelzen. Siedep. 218—219°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether, schwer in Alkohol. Salpetersäure liefert Trichlornitrobenzol (Schmp. 55°).

2. $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}$, entsteht durch Chloriren von Benzol bei Gegenwart von Jod, durch Zerlegen von Benzolhexachlorid mit Kalilauge, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorphenol und durch Substitution des Amids im o-p- resp. m-p-Dichloranilin durch Chlor. Schmp. 16°. Siedep. 213°. Spec. Gew. = 1·574 bei 10° (im festen Zustande). Durch Salpetersäure entsteht Trichlornitrobenzol (Schmp. 58°).

3. $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{5}{Cl}$, wird durch Einwirkung von Salpetrigsäure-Aether auf das entsprechende Trichloranilin dargestellt. Schmp. 63·5°. Siedep. = 208,5° bei 763·8 Millim. Leicht löslich in Aether, Ligroin, Benzol, schwer in Alkohol. Durch Salpetersäure entsteht Trichlornitrobenzol (Schmp. 68°).

Tetrachlorbenzol (11), $C_6H_2Cl_4$, 1. $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}$, aus Trichloranilin (Schmp. 67·5) dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 45—46° schmelzen. Siedep. 254° bei 761·3 Millim. Durch Salpetersäure wird es in Nitrotetrachlorbenzol (Schmp. 64·2) überführt.

2. $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{5}{Cl}$, wird in reinem Zustande aus Trichloranilin (Schmp. 71·5°) dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 50—51° schmelzenden Nadeln. Siedep. 246°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Salpetersäure entsteht Nitrotetrachlorbenzol (Schmp. 21—22°).

3. $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{5}{Cl}$, ist durch Chloriren von Benzol und aus Trichloranilin (Schmp. 95—96°) dargestellt worden. In kleiner Menge entsteht es auch beim Einleiten von Chlor in siedendes Trichlortoluol, $C_6H_2Cl_3 \cdot CH_3$. Schmp. 137—138°. Siedep 243—246°. Wenig löslich in Alkohol und Ligroin, leichter in Benzol. Durch Salpetersäure entsteht neben dem bei 98° schmelzendem Nitrotetrachlorbenzol eine geringe Menge Tetrachlorchinon.

Pentachlorbenzol (12, 13), C_6HCl_5. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Benzol, Sulfobenzid und Tetrachlorbenzylchlorid (13) $C_6H \cdot Cl_4CH_2Cl$. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 85—86° schmelzen. Siedep. 275—277°. Spec. Gew. = 1·842 bei 10°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es existirt nur in einer Modifikation. Die Angaben über ein zweites Pentachlorbenzol sind von LADENBURG (12) endgültig widerlegt.

Hexachlorbenzol (JULIN's Chlorkohlenstoff), C_6Cl_6.

Zur Darstellung (14) wird Chlor in ein Gemenge von Benzol und Antimonpentachlorid geleitet, so lange dasselbe absorbirt wird, das Produkt zur Entfernung des Antimonchlorids mit verdünnter Salzsäure behandelt, das Ungelöste aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt und durch Sublimation gereinigt.

Das Hexachlorbenzol entsteht ausserdem durch Chloriren von Toluol und Xylol bei Gegenwart von Antimonpentachlorid, beim Durchleiten von Chloroform oder Tetrachloräthylen durch glühende Röhren (16), durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pentachlorphenol (20), C_6Cl_5OH, oder Tetrachlorchinon (17), $C_6Cl_4O_2$, durch 100stündiges Erhitzen von Acetylentetrachlorid (18), $C_2H_2Cl_4$, auf 360° und endlich durch Erhitzen von überschüssigem Chlorjod (19), mit verschiedenartigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen,

z. B. Diphenyl, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Phenol, Anilin, Campher etc. auf 200°. Hexachlorbenzol krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in langen dünnen Prismen, welche bei 226° schmelzen. Siedep. 326°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Bromsubstitutionsprodukte. Brombenzol, C_6H_5Br, entsteht durch Einwirkung von Brom (21) auf Benzol und von Phosphorpentabromid auf Phenol.

Zur Darstellung lässt man gleiche Moleküle Brom und Benzol mehrere Tage im zerstreuten Lichte stehen, wäscht das Produkt mit Kalilauge und befreit es durch Destillation von geringen Mengen Dibrombenzol und Benzolhexabromid.

Farblose (22), bei 154·86—155·52° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·51768 bei 0°. Salpetersäure erzeugt zwei Bromnitrobenzole. Im thierischen Organismus geht es in Bromphenylmercaptursäure, $C_{11}H_{12}BrNSO_3$, über. Natrium entzieht dem Brombenzol Brom unter Bildung von Diphenyl. Gemenge von Brombenzol und Alkyljodiden der Fettreihe werden durch Natrium unter Bildung von Homologen des Benzols zersetzt. Brombenzol und Methyljodid liefert z. B. Methylbenzol.

Dibrombenzol, $C_6H_4Br_2$. 1. o-Dibrombenzol entsteht in geringen Mengen (23) neben p-Dibrombenzol bei der Einwirkung von Brom auf Benzol. Es wird am besten aus o-Bromnitrobenzol (24) durch Ueberführung desselben in o-Bromanilin und Diazobrombenzolperbromid dargestellt. Flüssigkeit, welche bei 223·8 (751·64 Millim.) siedet. Erstarrt bei — 6° und schmilzt bei — 1°. Spec. Gew. = 2·003 bei 0°, 1·858 bei 99°.

m-Dibrombenzol kann durch Einwirkung von Aethylnitrit auf m-Dibromanilin (25) und durch Umwandlung des m-Nitrobrombenzols (24) und m-Dinitrobenzols (26) dargestellt werden. Farbloses (24), bei 219·4° (754·80 Millim.) siedendes Oel, welches bei — 20° nicht erstarrt.

p-Dibrombenzol. Seine Darstellung aus Benzol und Brom wurde bereits erwähnt. Es lässt sich ausserdem aus p-Bromphenol und Phosphorpentabromid und durch Umwandlung von p-Bromnitrobenzol (24) gewinnen.

Zur Darstellung wird ein Gemisch (23) von 1 Thl. Benzol und 8 Thln. Brom mehrere Tage am Rückflusskühler gekocht, der Ueberschuss des Broms entfernt, und das mit Natronlauge gewaschene Oel abgekühlt. Das feste p-Dibrombenzol wird durch Abgiessen von der flüssigen o-Verbindung getrennt.

Monokline (27) Prismen, welche bei 89·3° schmelzen. Siedep. 218·6°. (757·66 Millim.). Spec. Gew. (28) = 2·222. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether. Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Tetrabrombenzol (Schmp. 136—38°) und auch etwas Hexabrombenzol.

Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$. 1. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{3}{Br}$, durch Einwirkung von Salpetrigsäureäther auf Tribromanilin ($C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Br}\underset{4}{Br}\underset{5}{Br}$) dargestellt, bildet grosse, rhombische Tafeln, welche bei 87·4° schmelzen und leicht sublimiren.

2. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}$. Dasselbe wird aus sämmtlichen drei Dibrombenzolen (31) durch Erhitzen mit Brom und wenig Wasser erhalten. Es entsteht ausserdem durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf m-Dibromphenol (32), aus Benzolhexabromid (33) und alkoholischem Kali und durch Umwandlung von o-p-Dibromanilin (34). Weisse, bei 44° schmelzende Nadeln. Siedep. 275—76°. Auch in warmem Alkohol schwer löslich.

3. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$, wird aus Tribromanilin (30, 35) (Schmp. 119·6°) und Aethylnitrit oder durch Umwandlung von m-m-Dibromanilin (Schmp. 56·5°) dar-

gestellt. Durchsichtige, bei 119·6° schmelzende Prismen. Siedep. 278°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Hexabrombenzol (29).

Tetrabrombenzol, $C_6H_2Br_4$. 1. $C_6H_2\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Tribromphenol (36) (Schmp. 92°), und durch Umwandlung von Tetrabromanilin (37) und Tribromanilin (38) (Schmp. 119·6°).

Zur Darstellung (38) übergiesst man Tribromanilin mit Eisessig, leitet salpetrige Säure ein, bis alles gelöst ist, fügt concentrirte Bromwasserstoffsäure zu und kocht bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Beim Erkalten scheidet sich Tetrabrombenzol aus, welches durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird.

Feine, bei 98,5° schmelzende Nadeln. Siedep. 329°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether.

2. $C_6H_2\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}\underset{5\,(?)}{Br}$ (39, 40), durch Erhitzen von p-Dibrombenzol oder Nitrobenzol mit Brom auf 150°, resp. 250° dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 137—140° schmelzenden Nadeln.

3. Ein drittes Tetrabrombenzol (41) entsteht neben anderen Produkten durch Erhitzen von p-Nitrobenzoesäure mit Brom auf 270—290° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, bei 160° schmelzenden Nadeln.

Pentabrombenzol, C_6HBr_5, entsteht neben Tetrabrombenzol durch Erhitzen von Nitrobenzol (40) mit Brom auf 250°, ferner durch mehrtägiges Erhitzen von m-m-Tribrombenzol (35) mit rauchender Schwefelsäure auf 100°. Auch durch Erhitzen von Alizarin mit Bromjod auf 250° ist es erhalten worden. Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in Nadeln, welche bei 260° schmelzen.

Hexabrombenzol, C_6Br_6, entsteht durch Erhitzen von Bromjod (43) mit Benzol oder Toluol auf 350—400°, durch Einwirkung von Phosphorpentabromid (44) auf Bromanil, $C_6Br_4O_2$, und durch Behandlung von Benzol mit Brom bei Gegenwart von Aluminium. Krystallisirt aus Toluol in langen, oberhalb 315° schmelzenden Nadeln, ist kaum löslich in Alkohol, schwer in Toluol und Benzol.

Chlorbrombenzol, C_6H_4ClBr. 1. p-Chlorbrombenzol (45) aus p-Chloranilin oder p-Bromanilin durch Einführung von Brom resp. Chlor an Stelle des Amids dargestellt, schmilzt bei 67·4° und siedet bei 196·3° (756·12 Millim.). 2. Durch Einwirkung von Brom auf p-Chloranilin (46) und Behandlung des Produktes mit Aethylnitrit dargestellt, ist eine bei 196° siedende Flüssigkeit.

Jodsubstitutionsprodukte. Jodbenzol, C_6H_5J, entsteht durch Einwirkung von Jod bei Gegenwart von Jodsäure (40) auf Benzol, durch Einwirkung von Jodphosphor (47) auf Phenol und durch Zersetzung von schwefelsaurem Diazobenzol (48) (durch Vermischen von gleichen Molekülen Anilin, Schwefelsäure und salpetrigsaurem Kali dargestellt) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Farblose, bei 190—190·5° siedende Flüssigkeit. Spez. Gew. = 1·64 bei 15°.

Dijodbenzol, $C_6H_4J_2$. Sämmtliche drei Dijodbenzole entstehen durch Umwandlung der entsprechenden Jodaniline; p-Dijodbenzol wird auch durch Erhitzen von Jodbenzol (40) mit Jod und Jodsäure, sowie durch Einwirkung von Chlorjod (51) auf benzoesaures Silber gebildet.

o-Dijodbenzol (49) krystallisirt leicht.

m-Dijodbenzol (52). Rhombische Tafeln, welche bei 36·5° schmelzen. Siedep. 285°.

p-Dijodbenzol (50). Blättchen, welche bei 129·4° schmelzen. Siedep. 285°.

Trijodbenzol (40), $C_6H_3J_3$, wird neben p-Dijodbenzol beim Erhitzen von Jodbenzol mit Jod und Iodsäure erhalten. Kleine, bei 76° schmelzende Nadeln.

Chlorjodbenzol, C_6H_4ClJ. o- und p-Chlorjodbenzol entstehen durch Einführung von Jod an Stelle von Amid aus o- und p-Chloranilin. p-Chlorjodbenzol ist auch durch Umwandlung von p-Jodanilin (54) dargestellt worden.

o-Chlorjodbenzol (45) ist ein bei 233° siedendes Oel. Spec. Gew. = 1·928 bei 24°.

p-Chlorjodbenzol (45) bildet grosse, bei 56° schmelzende Blätter. Siedep. 227·5°.

Bromjodbenzol (45), C_6H_4BrJ, existirt in drei isomeren Modificationen, welche aus den entsprechenden Jod-, resp. Bromanilinen dargestellt werden.

o-Bromjodbenzol. Oel, welches bei 257·5° siedet.

m-Bromjodbenzol. Oel, welches bei 252° siedet.

p-Bromjodbenzol, krystallisirt in Tafeln oder Prismen, welche bei 91·9° schmelzen. Siedep. 251·5°. Wird p-Bromjodbenzol mit starker Salpetersäure erhitzt, so wird unter Austritt von Jod Bromnitrobenzol gebildet.

Nitrosubstitutionsprodukte.*) Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, von Mitscherlich (1) entdeckt, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder von Salpeter- und Schwefelsäure auf Benzol.

Zur Darstellung im Grossen lässt man ein Gemenge von 130 Thln. Salpetersäure (1·4 spez. Gew.) und 200 Thln. Schwefelsäure (1·84 spez. Gew.) unter stetem Umrühren in 100 Thle. Benzol fliessen und trägt Sorge, dass sich das Gemisch erst gegen das Ende der Operation erwärme. Nach dem Erkalten wird das Oel von der Schwefelsäure getrennt, mit Soda und Wasser gewaschen und durch Destillation von unverändertem Benzol getrennt.

Nitrobenzol ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit. Es erstarrt in der Kälte und schmilzt bei + 3° (1). Siedep. (2) 209·4° bei 745·4 Millim. Spec. Gew. = 1·2002 bei 0°, und 1·1866 bei 14°. Es ist kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc. Nitrobenzol findet in der Farbentechnik und in der Parfümerie (Mirbanöl) Anwendung. Es wirkt stark giftig.

Die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Nitrobenzol ist eine verschiedene, da einige nur den Sauerstoff entziehen, andere ihn durch Wasserstoff substituiren. Im ersteren Falle entstehen Azo- und Azoxybenzol, im zweiten Hydrazobenzol und Anilin. Durch Erhitzen (6) mit concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf

*) 1) Mitscherlich, Ann. 12, pag. 305. 2) Brühl, Ann. 200, pag. 188. 3) Kopp, Ann. 98, pag. 369. 4) Laubenheimer, Ber. 7, pag. 1765. 5) Beilstein u. Kurbatow, Ann. 182, pag. 102. 6) Baumhauer, Ann. Suppl. 7, pag. 204. 7) Kekulé, Ann. 137, pag. 169. 8) Étard, Ann. chem. phys. [3] 22, pag. 272. 9) Rinne u. Zinke, Ber. 7, pag. 1372. 10) Beilstein u. Kurbatow, Ann. 176, pag. 43. 11) Körner, Jahresber. 1875, pag. 330—32. 12) Bodewig, Jahresber. 1879, pag. 375. 13) Laubenheimer, Ber. 9, pag. 1828; 11, pag. 1155. 14) Hepp, Ber. 13, pag. 2346. 15) Rudnew, Z. Ch. 1871, pag. 203. 16) Salkowski, Ann. 174, pag. 270. 17) Rinne u. Zinke, Ber. 7, pag. 869. 18) Hepp, Ann. 215, pag. 344. 19) Friedländer, Jahresber. 1879, pag. 394. 20) Socoloff, Z. Ch. 1866, pag. 621. 21) Engelhardt u. Latschinoff, ib. 1870, pag. 229. 22) Beilstein u. Kurbatow, Ann. 182, pag. 102—107. 23) Laubenheimer, Ber. 7, pag. 1765. 24) Bodewig, Ber. 8, pag. 1621. 25) von Richter, Ber. 4, pag. 463. 26) Riche, Ann. 121, pag. 357. 27) Griess, Jahresber. 1866, pag. 457. 28) von Richter, Ber. 8, pag. 1418. 29) Clemm, J. pr. Ch. [2] 1, pag. 125. 30) Jungfleisch, Jahresber. 1868, pag. 345—48. 31) Laubenheimer, Ber. 9, pag. 760. 32) Pisani, Ann. 92, pag. 326. Clemm, J. pr. Ch. [2] 1, pag. 150. 33) Liebermann u. Palm, Ber. 8, pag. 380. Mertens, ib. 11, pag. 844. 34) Beilstein u. Kurbatow, Ann. 176, pag. 41. 35) Dieselben, Ann. 182, pag. 97—103. 36) Körner, Jahresber. 1875, pag. 323—325. 37) Engelhardt u. Lattschinoff, Z. Ch. 1870, pag. 234. 38) Beilstein u. Kurbatow, Ann. 192, pag. 228—236. 39) Dieselben, Ann. 192, pag. 236—240.

250° resp. 190° wird es in m-Dichlor- oder in Di- resp. Tribromanilin übergeführt. Chlor wirkt nur bei Gegenwart von Jod (4) oder Antimonpentachlorid (5) unter Bildung von Chlornitrobenzolen auf Nitrobenzol ein. Brom (7) verwandelt dasselbe bei 250° in Tetrabrombenzol. Mit Chromoxychlorid (8) entsteht eine leicht zersetzbare Verbindung, welche durch Einwirkung von Wasser in Nitrochinon übergeführt wird.

Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$. Durch starkes Nitriren (9, 10, 11) von Benzol entstehen sämmtliche drei Dinitrobenzole und zwar m-Dinitrobenzol als Hauptprodukt, o- und p-Dinitrobenzol in kleiner Menge.

Zur Darstellung (9, 10, 11) der Dinitrobenzole wird Benzol in ein Gemisch von gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, ohne abzukühlen, eingetragen, kurze Zeit gekocht und dann das Produkt in Wasser gegossen. Wird die abgepresste Krystallmasse in siedendem Alkohol gelöst, so scheidet sich zunächst reines m-Dinitrobenzol aus, während sich aus der Mutterlauge nach einigem Stehen Krusten der p-Verbindung absetzen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen sind. Die Mutterlaugen der p-Verbindung enthalten o-Dinitrobenzol, welches am besten durch Umkrystallisiren aus 25 $\frac{0}{0}$ Essigsäure gereinigt werden kann.

Die drei Dinitrobenzole werden durch Schwefelammonium in Nitraniline, durch Zinn und Salzsäure in Phenylendiamine übergeführt.

o-Dinitrobenzol krystallisirt in monoklinen (12) Tafeln, welche bei 117·9° (11) schmelzen. 100 Theile siedenden Alkohols (99·4 $\frac{0}{0}$) lösen 33 Theile. Wenig löslich in heissem Wasser. Das eine Nitryl (13) wird leicht gegen andere Radikale ausgetauscht (Unterschied von m- und p-Dinitrobenzol). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht o-Nitrophenol, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak o-Nitranilin.

m-Dinitrobenzol. Rhombische Tafeln, (12), welche bei 89·9° schmelzen. 100 Theile Alkohol (99·3 $\frac{0}{0}$) lösen bei 24·6° 5·9 Theile der Verbindung. Durch Oxydation (14) mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung entstehen die bei 63° und 114° schmelzenden Dinitrophenole. m-Dinitrobenzol lässt sich auch aus m-Dinitranilin (15) und aus m-Dinitrophenol darstellen.

p-Dinitrobenzol (16) bildet monokline (12), bei 172° schmelzende Nadeln.

Trinitrobenzol, $C_6H_3\underset{1}{NO_2}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{NO_2}$ (18).

Zu seiner Darstellung werden 40 Grm. m-Dinitrobenzol mit 300 Grm. krystallisirter Pyroschwefelsäure und 120 Grm. rauchender Salpetersäure, welche durch Destillation mit 2 Thln. Schwefelsäure möglichst entwässert ist, am aufsteigenden Kühler 1 Tag auf 80°, dann zwei Tage auf 120° erhitzt. Dis Masse wird in Wasser gegossen, mit Soda gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Es krystallisirt in rhombischen Blättchen oder Nadeln, welche bei 121 bis 122° schmelzen. In kleinen Mengen ist es sublimirbar. Es ist in kaltem Alkohol und Wasser wenig löslich. Durch eine Lösung von Ferridcyankalium bei Gegenwart von Soda wird es zu Pikrinsäure oxydirt. Es liefert mit Anilin und Kohlenwasserstoffen Additionsprodukte. Das auf analogem Wege durch Nitrirung von p-Dinitrobenzol dargestellte Trinitrobenzol konnte nicht rein erhalten werden.

Chlornitrosubstitutionsprodukte. Chlornitrobenzol, $C_6H_4ClNO_2$.

o-Chlornitrobenzol bildet sich in kleiner Menge neben der p-Verbindung durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chlorbenzol (20). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Nitrophenol (21) entstehen ebenfalls geringe Mengen.

Zur Darstellung (22) wird am besten m-Chlor-p-Nitranilin (Schmp. 157°) in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure zerlegt.

Es krystallisirt in Nadeln, welche bei 32·5° schmelzen. Siedep. 243°. Durch Erhitzen mit Natronlauge wird es in o-Nitrophenol, mit alkoholischem Ammoniak in o-Nitranilin übergeführt. Cyankalium (28) ist ohne Einwirkung auf o-Chlornitrobenzol.

m-Chlornitrobenzol entsteht durch Chloriren von Nitrobenzol bei Gegenwart von Jod (23) oder Antimonchlorid (22) und durch Zersetzung von m-Diazonitrobenzol.

Zur Darstellung (22) wird durch ein erwärmtes Gemisch von 200 Grm. Nitrobenzol und 40 Grm. Antimonchlorid ein rascher Chlorstrom geleitet, bis das Gewicht der Masse um 68 Grm. zugenommen hat. Nach dem Abkühlen wird die Masse durch einen Krystall von m-Chlornitrobenzol zum Erstarren gebracht und nach Entfernung des flüssig bleibenden durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Rhombische (24) Krystalle, welche bei 44·4° schmelzen. Siedep. 235·5°. Spec. Gew. = 1·534. Leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether und Benzol. Durch Einwirkung von Cyankalium (25) wird m-Chlornitrobenzol in das Nitril der o-Chlorbenzoesäure übergeführt.

p-Chlornitrobenzol. Zur Darstellung (26) wird Chlorbenzol in kalter rauchender Salpetersäure gelöst, mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist ausserdem aus p-Nitranilin (27) und p-Nitrophenol (21) erhalten worden. Rhombische, bei 83° schmelzende Blätter. Siedep. 242°. Es geht beim Erhitzen mit Natronlauge auf 130° in p-Nitrophenol über. Durch Einwirkung von Cyankalium wird p-Chlornitrobenzol (28) in das Nitril der m-Chlorbenzoesäure übergeführt.

Chlordinitrobenzol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2$.

1. $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$ entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dinitrophenol (29) (Schmp. 114°) und durch Behandlung von p- resp. o-Chlornitrobenzol (30) mit Salpeter- und Schwefelsäure. Es bildet rhombische, bei 50° schmelzende Krystalle. Siedep. 315°. Spec· Gew. = 1·697 bei 22°. Natronlauge oder Ammoniak wirken unter Bildung von Dinitrophenol oder Dinitranilin auf die Verbindung ein. Durch Erhitzen von o-Chlorbenzol mit rauchender Salpetersäure entsteht neben der oben beschriebenen Verbindung ein Chlordinitrobenzol (30), welches in rhombischen, bei 42° schmelzenden Prismen krystallisirt. Siedep. 315°. Spec. Gew. = 1·687 bei 16·5°. Dasselbe geht bereits durch Berührung mit einem Krystalle von $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$ in dieses über.

2. $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$ existirt in 4 physikalisch verschiedenen Modificationen (31).

Zur Darstellung werden 40 Grm. m-Chlornitrobenzol mit 200 Grm. rauchender Salpetersäure und 200 Grm. conc. Schwefelsäure erwärmt, nach beendeter Reaction noch 25 Minuten gekocht und darauf das Produkt in Wasser gegossen. Das dabei ausgeschiedene und allmählich erstarrende Oel besteht aus der α-Modification, während die wässrige Lösung Nadeln der γ- Modification abscheidet.

α-Chlordinitrobenzol krystallisirt aus Aether oder Alkohol in monoklinen Prismen. Schmp. 36·3°. Durch Erhitzen auf 40° geht es in β-Chlordinitrobenzol über, welches monokline, bei 37·1° schmelzende Prismen bildet. γ-Chlordinitrobenzol, entsteht aus der α-Verbindung bereits beim Reiben, aus α- und β-Verbindung durch Schmelzen. Bei 38·8° schmelzende Nadeln. δ-Chlordinitrobenzol ist flüssig.

Chlortrinitrobenzol, Pikrylchlorid (32), $C_6H_2Cl(NO_2)_3$, entsteht aus Pikrinsäure und Phosphorpentachlorid.

Zur Darstellung werden 100 Grm. Pikrinsäure mit 100 Grm. PCl_5 einige Zeit zum Sieden erhitzt, der grösste Theil des entstandenen Phosphoroxychlorids abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und Aether behandelt und aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt.

Monokline Tafeln oder Nadeln, welche bei 83° schmelzen. Durch Kochen mit Alkalien wird es in Pikrinsäure, durch Ammoniak in Trinitranilin übergeführt. Es vereinigt sich mit Benzol, Naphtalin etc. zu krystallinischen, jedoch unbeständigen Verbindungen (33).

Dichlornitrobenzol, $C_6H_3Cl_2NO_2$, existirt in 4 Modificationen, von denen drei (1, 2 und 4) durch Behandlung der drei Dichlorbenzole mit Salpetersäure, die vierte durch Entfernung des Amids aus Dichlornitranilin (Schmp. 100°) dargestellt wird.

1. Dichlornitrobenzol (34), $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}$, krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 43° schmelzenden Nadeln.

2. Dichlornitrobenzol (35, 36), $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{NO_2}$, durch Nitriren von m-Dichlorbenzol dargestellt, bildet lange, bei 33° schmelzende Nadeln. Durch Zinn und Salzsäure wird es in o-p-Dichloranilin, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in m-Chlor-p-Nitranilin übergeführt.

3. m-m-Dichlornitrobenzol (36), $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{5}{NO_2}$, aus Dichlor-p-Nitranilin erhalten, bildet dünne, bei 65,4° schmelzende Blätter. Durch Zinnchlorür entsteht m-m-Dichloranilin.

4. p-Dichlornitrobenzol (30), welches in geringer Menge auch beim Chloriren von Nitrobenzol (35) entsteht, bildet trikline Krystalle. Schmp. 54·5°. Siedep. 266°.

Dichlordinitrobenzol, $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$. Von den drei isomeren Modificationen entstehen zwei (1 und 2) durch Behandlung von p-Dichlorbenzol oder Nitro-p-Dichlorbenzol mit Salpeter- und Schwefelsäure, die dritte auf demselben Wege aus m-Dichlorbenzol.

1. p-Dichlordinitrobenzol (36, 37), $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, bildet monokline Blätter, welche bei 104·9° schmelzen. Es siedet gegen 312° unter schwacher Zersetzung. In Alkohol schwerer löslich als das folgende. Durch Kochen mit kohlensaurem Natron geht es in Dinitrochlorphenol (Schmp. 80°) über.

2. Dichlordinitrobenzol (30, 36, 37), $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{2}{NO_2}\underset{(3\ oder\ 5)}{NO_2}$, farblose Nadeln, welche bei 101·3° schmelzen. Es siedet gegen 318° unter Zersetzung. Durch Einwirkung von kohlensaurem Natron entsteht Chlordinitrophenol (Schmp. 70°), durch alkoholisches Ammoniak Dichlornitranilin (Schmp. 66·4°).

3. m-Dichlordinitrobenzol (36), schwach grünlich gefärbte Prismen. Schmp. 103°.

Trichlornitrobenzol (38), $C_6H_2Cl_3NO_2$, existirt in vier isomeren Modificationen, von denen drei (1, 2 und 4) durch Nitriren der drei Trichlorbenzole entstehen, während die vierte aus Dichlornitranilin (Schmp. 67—68°) dargestellt wird.

1. $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{NO_2}$, Seideglänzende, bei 55—56° schmelzende Nadeln. Durch Reduktion geht es in Trichloranilin (Schmp. 67·5) über.

2. $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{5}{NO_2}$, bildet bei 58° schmelzende Nadeln. Siedep. 288°.

3. $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{Cl}$, aus Nitrodichloranilin (Schmp. 67—68°) dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 88—89° schmelzenden Nadeln.

4. $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{Cl}\underset{5}{Cl}$, lange Nadeln, welche bei 68° schmelzen.

Trichlordinitrobenzol (30), $C_6HCl_3(NO_2)_2$, durch mehrstündiges Erhitzen von 1·2·4 Trichlorbenzol mit Salpeter- und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in hellgelben, bei 103·5° schmelzenden Prismen. Siedep. 335°.

Tetrachlornitrobenzol (39), $C_6HCl_4NO_2$, existirt in drei Modificationen, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Tetrachlorbenzole entstehen.

1. $C_6H\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{5}{NO_2}$, kleine, bei 64·5° schmelzende Nadeln.

2. $C_6H\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{5}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, Nadeln. Schmp. 21—22°.

3. $C_6H\underset{1}{Cl}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{5}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, Trikline Krystalle, welche bei 98° schmelzen und bei 304° unter starker Zersetzung sieden.

Pentachlornitrobenzol (30), $C_6Cl_5NO_2$, durch Kochen von Pentachlorbenzol mit rauchender Salpetersäure dargestellt, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in monoklinen Tafeln. Schmp. 146°. Siedep. 328°.

Bromnitrosubstitutionsprodukte.*) Bromnitrobenzol, $C_6H_4BrNO_2$.

1. o-Bromnitrobenzol, entsteht neben der p-Verbindung, von welcher es durch seine leichtere Löslichkeit in Alkohol zu trennen ist, beim Erwärmen von Brombenzol (1) mit Salpetersäure. Gelbliche, lange Krystalle (2), welche bei 41—41·5° schmelzen. Siedep. 261°. Es ist leicht löslich in rauchender Schwefelsäure (3). Durch Erhitzen mit Kalilauge im geschlossenen Rohr wird es in o-Nitrophenol übergeführt.

2. m-Bromnitrobenzol wird am leichtesten aus p-Brom-o-Nitranilin (4) (Schmp. 104°) dargestellt. Es entsteht auch durch Zersetzung von m-Diazonitrobenzolperbromid (5). Hellgelbe Blätter (7), welche dem rhombischen System (6) angehören und bei 56° schmelzen. Siedep. 256·5°. Es wird von Kalilauge kaum angegriffen.

3. p-Bromnitrobenzol kann, ausser auf dem angeführten Wege (1), auch aus p-Nitranilin (5) und aus Bromnitranilin (8) (Schmp. 151°) dargestellt werden. Nadeln (9), welche bei 126—127° schmelzen. Siedep. 255—256°. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird es in p-Nitrophenol übergeführt.

Bromdinitrobenzol, $C_6H_3Br(NO_2)_2$. Drei Isomere.

1. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$, durch Nitriren von Brombenzol (10) mit Salpeter- und Schwefelsäure dargestellt, bildet gelbe, bei 72° schmelzende Krystalle. Es kann durch geeignete Reactionen in o-p-Dinitranilin (11), in m-Phenylendiamin (12) und in o-p-Dinitrophenol (Schmp. 114°) übergeführt werden.

2. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$ entsteht (13) neben geringen Mengen eines isomeren Produktes durch Erhitzen von m-Bromnitrobenzol mit Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure. Grüngelbe monokline Krystalle (6), welche bei 59·4° schmelzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Bromnitranilin.

3. $C_6H_3\underset{1}{NO_2}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{Br}$. Aus o-Dibrombenzol (14) dargestellt, bildet bei 87° schmelzende Krystalle.

*) 1) WALKER u. ZINKE, Ber. 5, pag. 114. 2) FITTIG u. MAGER, Ber. 7, pag. 1179. 3) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 320—23. 4) WURSTER u. GRUBENMANN, Ber. 7, pag. 416. 5) GRIESS, Jahresber. 1863, pag. 423. 6) BODEWIG, Jahresber. 1877, pag. 423—24. 7) FITTIG u. MAGER, Ber. 8, pag. 363. 8) WURSTER, Ber. 6, pag. 1544. 9) FITTIG u. MAGER, Ber. 7, pag. 1175. 10) KEKULÉ, Ann. 137, pag. 167. 11) CLEMM, J. pr. Ch. [2] 1, pag. 172. 12) ZINKE u. SINTENIS, Ber. 5, pag. 791. 13) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 332. 14) AUSTEN. Ber. 8, pag. 1182. 15) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 305—309. 16) GROTH, Ber. 7, pag. 1563. 17) AUSTEN, Ber. 8, pag. 1182. 18) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 333. 19) AUSTEN, Ber. 9, pag. 621. 20) Ders., Ber. 9, pag. 918. 21) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 312–317. 22) WURSTER u. BERAN, Ber. 12, pag. 1821. 23) PANEBIANCO, Jahresber. 1879, pag. 387. 24) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 312. 25) Ders., Jahresber. 1875, pag. 317. 26) WURSTER u. BERAN, Ber. 12, pag. 1821. 27) VON RICHTER, Ber. 8, pag. 1427. 28) LONGFURTH, Ann. 191, pag. 202. 29) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 325—327. 30) Ders., Jahresber. 1875, pag. 320—322. 31) GRIESS, Z. Ch. 1866, pag. 218. 32) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 358. 33) KEKULÉ, Ann. 137, pag. 168. 34) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 327—328. 35) Ders., Jahresber. 1875, pag. 329—30.

Dibromnitrobenzol (15), $C_6H_3Br_2NO_2$. Dasselbe existirt in fünf isomeren Modificationen, von denen zwei (1 und 5) durch Nitriren von o- resp. p-Dibrombenzol, zwei (2 und 3) durch Nitriren von m-Dibrombenzol erhalten werden, während die fünfte aus Dibrom-o- resp. p-Nitranilin gewonnen wird.

1. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{4}{N}O_2$ bildet hellgelbe, monokline (16) Tafeln, welche bei 58·6^0 schmelzen. Siedep. 296^0. Es kann in 1, 2, 4 Tribrombenzol übergeführt werden.

2. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{5}{Br}\underset{6}{N}O_2$ krystallisirt aus Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 82·6^0 schmelzen. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Durch alkoholisches Ammoniak wird es bei 180^0 in Nitro-m-Phenylendiamin umgewandelt.

3. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{3}{Br}\underset{4}{N}O_2$ krystallisirt aus ätherhaltigem Alkohol in schwefelgelben, triklinen (16) Krystallen, welche bei 61·6^0 schmelzen. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Es kann in 1, 2, 4 Tribrombenzol übergeführt werden.

4. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{3}{Br}\underset{5}{N}O_2$ bildet farblose, dünne Blätter des monoklinen Systems (6), welche bei 104·5^0 schmelzen.

5. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{4}{Br}\underset{5}{N}O_2$ krystallisirt aus Aether-Alkohol in grünlich gelben, dünnen Tafeln, welche bei 85·4^0 schmelzen. Durch Zinn und Salzsäure wird es in Dibromanilin (Schmp. 51^0) übergeführt. Es kann in 1, 2, 4 Tribrombenzol übergeführt werden.

Dibromdinitrobenzol, $C_6H_2Br_2(NO_2)_2$, existirt in sechs isomeren Modificationen.

1. α-o-Dibromdinitrobenzol (17) entsteht neben der β-Verbindung durch Kochen von o-Dibrombenzol mit Salpeter-Schwefelsäure. Die Trennung wird durch Eisessig, in welchem die α-Verbindung schwer löslich ist, ausgeführt. Zoll lange, weisse, stark glänzende Nadeln, welche bei 158^0 schmelzen.

2. β-o-Dibromdinitrobenzol (17) bildet kleine, glänzende, bei 120^0 schmelzende Krystalle.

3. α-m-Dibromdinitrobenzol (18) durch Erwärmen von m-Dibromnitrobenzol (Schmelzpunkt 61·6^0) mit Salpetersäure und rauchender Sehwefelsäure bei 100^0 dargestellt, krystallisirt in grünlich gelben Nadeln, welche bei 117·4^0 schmelzen. Durch Erhitzen mit Kalilauge entsteht m-Bromdinitrophenol (Schmp. 91·5^0).

4. β-m-Dibromdinitrobenzol (15) wird durch Nitriren von m-Dibromnitrobenzol (Schmp. 82·6^0) dargestellt. Grünliche Krystalle.

5. α-p-Dibromdinitrobenzol (19) entsteht neben der β-Verbindung durch Erwärmen von p-Dibrombenzol mit Salpeter- und Schwefelsäure. Es krystallisirt aus Eisessig in durchsichtigen Nadeln, welche bei 159^0 schmelzen. Durch Ammoniak entsteht bei 75^0 schmelzendes Dibromnitranilin.

6. β-p-Dibromdinitrobenzol, bildet dicke, zugespitzte Nadeln, welche bei 99—100^0 schmelzen. Durch Ammoniak entsteht bei 160^0 schmelzendes Bromnitranilin.

Tribromnitrobenzol, $C_6H_2Br_3NO_2$, existirt in fünf isomeren Modificationen.

1. $C_6H_2\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{3}{Br}\underset{5}{N}O_2$ (21) wird aus o-o-Dibrom-p-Nitranilin (Schmp. 202·5^0) und aus dem bei 151·4^0 schmelzenden Tribromnitranilin dargestellt und bildet durchsichtige, fast farblose Krystalle, welche bei 112^0 schmelzen. Es wird durch alkoholisches Ammoniak in o-o-Dibrom-p-Nitranilin (Schmp. 202·5^0) umgewandelt.

2. $C_6H_2\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}\underset{5}{N}O_2$ (21) entsteht neben dem folgenden durch Behandlung von 1, 2, 4 Tribrombenzol mit rauchender Salpetersäure. Lange, schwefelgelbe Nadeln, welche bei 93·5^0 schmelzen. Durch Ammoniak wird es in Bromnitro-p-Phenylendiamin übergeführt.

3. $C_6H_2\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}\underset{3}{N}O_2$ (21) krystallisirt aus Aetheralkohol in fast farblosen, rhombischen Tafeln oder Prismen.

4. $C_6H_2\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}\underset{6}{N}O_2$ (21) entsteht aus o-p-Dibrom-o-Nitranilin (Schmp. 127·3^0) und bildet seideglänzende, bei 119·5^0 schmelzende Nadeln. Durch alkoholisches Ammoniak wird es wieder in o-p-Dibrom-o-Nitranilin übergeführt.

5. $C_6H_2\underset{1}{Br}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}\underset{2}{N}O_2$ (21) wird durch Kochen von 1, 3, 5 Tribrombenzol (22) mit

Salpetersäure und durch Entfernung von Amid aus Tribromnitranilin (Schmp. 102·5°) dargestellt. Grosse, durchsichtige, monokline Prismen (23) oder Tafeln mit schwach grünlichem Schimmer. Schmp. 125·1°. Siedep. 177° bei 11 Millim. Durch Zinn und Salzsäure entsteht bei 119° schmelzendes Tribromanilin. Durch alkoholisches Ammoniak wird es in Bromnitro-m-Phenylendiamin übergeführt.

Tribromdinitrobenzol, $C_6HBr_3(NO_2)_2$.

1. 1, 2, 4 Tribromdinitrobenzol (24), aus Tribromnitrobenzol (Schmp. 93·5°) oder aus 1, 2, 4 Tribrombenzol mit Salpeterschwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Aether in grossen, blass grüngelben Prismen oder Tafeln, welche bei 135·5° schmelzen und dem monoklinen System angehören. Durch alkoholisches Ammoniak entsteht Bromdinitrophenylendiamin.

2. 1, 3, 5 Tribromdinitrobenzol (25, 26), durch Kochen des entsprechenden Tribromnitrobenzols mit einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und krystallisirter rauchender Schwefelsäure dargestellt, bildet glänzende, bei 192° schmelzende Nadeln.

Tetrabromnitrobenzol, $C_6H\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Behandlung (27) des entsprechenden Tetrabrombenzol mit Salpetersäure (Spec. Gew. 1·59) und bildet bei 96° schmelzende Krystalle. Die rasch abgekühlte Substanz schmilzt bei 60°, wird jedoch allmählich wieder in die bei 96° schmelzende Modification umgewandelt. Auch aus absolutem Alkohol werden feine, bei 60° schmelzende Nadeln (28) abgeschieden, welche sich allmählich in constant bei 96° schmelzende Blättchen umsetzen.

Tetrabrom-m-Dinitrobenzol (27), $C_6Br_4(NO_2)_2$, wird durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure (Spec. Gew. = 1·54) auf Tetrabrombenzol dargestellt und krystallisirt aus Benzol in monoklinen, bei 227—228° schmelzenden Prismen.

Chlorbromnitrosubstitutionsprodukte (29).

1. m-Chlorbromnitrobenzol. Durch Nitriren von m-Chlorbrombenzol entsteht ein Chlorbromnitrobenzol, welches nach seinen Zersetzungen als ein Gemenge von zwei Isomeren anzusehen ist.

2. $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{4}{Br}\underset{5}{NO_2}$ entsteht durch Ersatz von Amid durch Brom im m-Chlor-o-Nitranilin (Schmp. 123—124°) und krystallisirt aus Alkohol in grünlich gelb gefärbten, bei 49·5° schmelzenden Nadeln.

3. $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{3}{Br}\underset{5}{NO_2}$, aus Chlorbromnitranilin (Schmp. 106·4°) dargestellt, krystallisirt in schmalen, dünnen Blättern, welche bei 82·5° schmelzen.

4. $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{4}{Br}\underset{6}{NO_2}$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf p-Chlorbrombenzol. Krystalle, welche bei 68·6° schmelzen.

Jodnitrosubstitutionsprodukte. Jodnitrobenzol, $C_6H_4JNO_2$. o-Jodnitrobenzol (30) entsteht neben der p-Verbindung durch Nitriren von Jodbenzol. Die Trennung derselben beruht auf der leichteren Löslichkeit des o-Jodnitrobenzols in Alkohol. Citronengelbe Nadeln, welche bei 49·4° schmelzen. Bei der Reduction entsteht neben Anilin wenig o-Jodanilin.

m-Jodnitrobenzol (31, 32), aus m-Diazonitrobenzol dargestellt, bildet monokline, bei 36° schmelzende Blättchen. Siedet gegen 280°.

p-Jodnitrobenzol (30), welches auch aus Jodbenzol (33) und Salpetersäure entsteht, krystallisirt aus Alkohol in platten, hellgelben, diamantglänzenden Nadeln. Schmp. 171·5°. Durch Reductionsmittel wird es in p-Jodanilin übergeführt.

Joddinitrobenzol, $C_6H_3J(NO_2)_2$.

1. $C_6H_3\underset{1}{J}\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$ (30) entsteht in kleinen Mengen, neben dem folgenden als Hauptprodukt, von welchen es durch seine leichtere Löslichkeit in Alkohol zu trennen ist, durch Behandlung von o-Nitrojodbenzol mit Salpeter- und Schwefelsäure. Es krystallisirt aus Alkohol in tief orangegelben, rhombischen Prismen, welche bei 113·7° schmelzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird es in o-o-Dinitranilin (Schmp. 138°) übergeführt.

2. $C_6H_2\underset{1}{J}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$ (30), einziges Produkt der Einwirkung von Salpeter- und

Schwefelsäure auf p-Jodnitrobenzol, krystallisirt aus Aetheralkohol in grossen, dunkelgelben Tafeln oder Prismen, welche bei 88·5° schmelzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird es in o-p-Dinitranilin (Schmp. 182°) übergeführt.

m-Dijodnitrobenzol (29), $C_6H_3\underset{1}{J}\underset{3}{J}\underset{4}{NO_2}$, entsteht durch Auflösen von m-Dijodbenzol in Salpetersäure (Spec. Gew. = 1·52) und bildet citronengelbe Krystalle, welche bei 168·4° schmelzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird es in m-Jod-o-Nitranilin übergeführt.

Chlorjodnitrobenzol (34), $C_6H_3ClJNO_2$.

1. $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{3}{J}\underset{4}{NO_2}$, durch Austausch von Amid gegen Jod im m-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzpunkt 123—124°) dargestellt, krystallisirt in gut ausgebildeten Prismen, welche bei 63·4° schmelzen.

2. m-Chlorjodnitrobenzol wird durch Nitriren von m-Chlorjodbenzol erhalten. Krystallinische Verbindung, welche höher schmilzt als die vorige.

3. $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{4}{J}\underset{5}{NO_2}$, aus p-Chlor-o-Nitranilin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 63·3° schmelzen.

Bromjodnitrobenzol (35), $C_6H_3BrJNO_2$. Fünf Isomere.

1. o-Bromjodnitrobenzol, $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{2}{J}\underset{5}{NO_2}$, wird durch Nitriren von o-Bromjodbenzol oder durch Austausch von Jod gegen Amid in o-Brom-p-Nitranilin (Schmp. 104·5°) dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in schwach grünlich gelben Prismen oder Nadeln, welche bei 106° schmelzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht o-Bromnitranilin.

2. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{3}{J}\underset{4}{NO_2}$, aus m-Brom-o-Nitranilin (Schmp. 151·4°) dargestellt, bildet intensiv gelbe, bei 83·5° schmelzende Krystalle. Durch alkoholisches Ammoniak entsteht m-Brom-o-Nitranilin.

3. u. 4. m-Bromjodnitrobenzol. Die beiden Verbindungen entstehen durch Erwärmen von m-Bromjodbenzol mit conc. Salpetersäure. Das Hauptprodukt bildet citronengelbe Prismen oder Nadeln, welche bei 126·8° schmelzen. Es giebt mit alkoholischem Ammoniak m-Jod-o-Nitranilin.

5. $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{4}{J}\underset{6}{NO_2}$, aus p-Brom-o-Nitranilin (Schmp. 111·4°) dargestellt, ist eine bei 90·4° schmelzende Substanz.

Antimon-, Arsen- und Phosphorderivate des Benzols.*)

Triphenylstibin (8), $(C_6H_5)_3Sb$, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Natrium auf ein Gemenge von Antimontrichlorid und Brombenzol in Benzol gelöst. Es krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben Blättchen, welche bei 48° schmelzen. Mit Brom und Chlor vereinigt es sich zu krystallinischen Additionsprodukten.

Phenylarsenchlorür (1), $C_6H_5AsCl_2$. Dasselbe entsteht 1. beim Durchleiten von Arsentrichlorid und Benzol durch ein rothglühendes Rohr und zwar neben Diphenyl:

$$AsCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5AsCl_2 + HCl$$

2. Durch Erhitzen von Arsentrichlorid mit Quecksilberdiphenyl:

$$2AsCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = 2C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$$

3. Durch Erhitzen von Triphenylarsin mit Arsentrichlorid (8) auf 250°.

Die erste Methode ist zur Darstellung nicht geeignet, da das Chlorid nicht vom Diphenyl

*) 1) La Coste u. Michaelis, Ann. 201, pag. 191—200. 2) Ibid. 203. 3) Michaelis u. Link, Ann. 207, pag. 195. 4) Ibid. 305—307. 5) La Coste u. Michaelis, Ann. 201, pag. 212—215. 6) Ibid. 215 u. ff. 7) La Coste u. Michaelis, Ann. 201, pag. 235. 8) Michaelis u. Reese, Ber. 15, pag. 2876. 9) La Coste u. Michaelis, Ann. 201, pag. 237. 10) Dies., Ann. 201, pag. 200—212. 11) Schulte, Ber. 15, pag. 1955. 12) Michaelis und Schulte, Ber. 15, pag. 1952. 13) Dies., Ber. 14, pag. 912.

zu trennen ist. Man stellt es nach 2 dar und erhitzt 700 Grm. $AsCl_3$ mit 70 Grm. $Hg(C_6H_5)_2$ einige Zeit auf 254° und unterwirft die abfiltrirte Flüssigkeit der fractionirten Destillation.

Das Chlorür bildet eine farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche an der Luft nicht raucht und bei 252—255° siedet. Es riecht in der Kälte schwach unangenehm. Wirkt ätzend auf die Haut. Es wird selbst von siedendem Wasser nicht angegriffen; von Alkalien wird es leicht zersetzt.

Phenylarsentetrachlorid (2), $C_6H_5AsCl_4$, entsteht durch Einleiten von Chlor in das Phenylarsenchlorür. Es erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 0° sofort zu breiten, gelben Nadeln, welche erst bei 45° wieder schmelzen. Es raucht an der Luft; von Wasser wird es unter Bildung von Phenylarsenoxyd und Phenylarsinsäure zersetzt. Durch Erhitzen im offenen Gefässe wird es in seine Componenten zerlegt, ebenso durch Einleiten von Kohlensäure. Im Rohr auf 150° erhitzt wird es in Chlorbenzol und Arsentrichlorid gespalten.

Phenylarsenbromür(2), $C_6H_5AsBr_2$. Durch Erwärmen von Phenylarsenoxyd mit conc. Bromwasserstoffsäure dargestellt, bildet eine schwach gelbe, bei 285° unter schwacher Zersetzung siedende Flüssigkeit. Es wird von Wasser nicht zersetzt. Brom wirkt unter Bildung von Brombenzol und Arsentribromid darauf ein.

Phenyldimethylarsin (4), $C_6H_5As(CH_3)_2$.

Zur Darstellung lässt man mit Aether oder Benzol verdünntes Phenylarsenchlorür zu Zinkmethyl tropfen und scheidet nach dem Abdestilliren des Aethers das Arsin aus dem zurückbleibenden Syrup durch Kalilauge ab. Dasselbe wird nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch Destillation gereinigt.

Es bildet eine farblose, in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Benzol mischbare Flüssigkeit, welche bei 200° siedet. Durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht

Phenyltrimethylarsoniumjodid (4), $C_6H_5As(CH_3)_3J$, welches aus schwach alkalischem Alkohol in weissen, bei 244° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Platindoppelsalz, $(C_6H_6As(CH_3)_3)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in schön rothen, bei 219° schmelzenden Lamellen.

Phenyldiäthylarsin, $C_6H_5As(C_2H_5)_2$ (5), der Methylverbindung analog aus Zinkäthyl dargestellt, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Siedep. 240°. Es verbindet sich mit Chlor zu dem schön krystallisirenden Chlorid, $C_6H_5As(C_2H_5)_2Cl_2$. Durch Erhitzen mit Jodäthyl im Rohr auf 100° entsteht

Phenyltriäthylarsoniumjodid (5), $C_6H_5As(C_2H_5)_3J$, welches aus Wasser in farblosen, prismatischen, bei 112—113° schmelzenden Krystallen abgeschieden wird. Es schmeckt bitter. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; durch vorsichtiges Erhitzen im Kohlensäurestrom wird es in Jodäthyl und Phenyldiäthylarsin gespalten. Durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser auf 100° entseht eine syrupartige stark alkalische Oxybase, deren salzsaures Salz mit Platinchlorid ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz, $[C_6H_5As(C_2H_5)_3]_2PtCl_4$, bildet.

Diphenylarsenchlorür (3, 6), $(C_6H_5)_2AsCl$, entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung von Monophenylarsenchlorür.

Zur Darstellung werden 230 Grm. des letzteren mit 50 Grm. Quecksilberdiphenyl in einem Kolben mit aufgesetztem Glasrohr einige Zeit zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten von dem entstandenen Bodensatz abgegossen, das abdestillirte Monophenylarsenchlorür mit weiteren 50 Grm. Quecksilberdiphenyl in derselben Weise behandelt und darauf die erhaltenen Flüssigkeiten im Kohlensäurestrom fractionirt.

Hellgelbe, ölartige Flüssigkeit von schwachem Geruch. Es siedet im Kohlensäurestrom unzersetzt bei 333°. Spec. Gew. = 1·42231 bei 15°. Unlöslich in

Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Es wird von Alkalien auch beim Kochen wenig gelöst. Durch Kochen mit conc. Salpetersäure entsteht Diphenylarsinsäure. Mit Chlor vereinigt es sich zu

Diphenylarsentrichlorid (6), $(C_6H_5)_2AsCl_3$, welches aus wasserfreiem Benzol in farblosen, bei 174° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Es zerfällt beim Erhitzen auf 200° in Phenylarsenchlorür und Chlorbenzol.

Diphenylarsenbromür (6), $(C_6H_5)_2AsBr$, wird aus Diphenylarsenoxyd und conc. Bromwasserstoffsäure dargestellt und bildet eine selbst im Kohlensäurestrom nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

Diphenylmethylarsin (3), $(C_6H_5)_2AsCH_3$, durch Vermischen von Zinkmethyl und Diphenylarsenchlorür in Benzollösung dargestellt, ist eine stark lichtbrechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep. 306°. Es vereinigt sich mit Jodmethyl zu

Diphenyldimethylarsoniumjodid (3), $(C_6H_5)_2As(CH_3)_2J$, welches aus schwach alkalischem Alkohol in farblosen, bei 190° schmelzenden, spiessigen Krystallen abgeschieden wird. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. Das Platindoppelsalz krystallisirt in flachen, rothgelben Tafeln. Schmp. 219°.

Diphenyläthylarsin (7), $(C_6H_5)_2AsC_2H_5$, analog der Methylverbindung aus Zinkäthyl erhalten, bildet eine obstartig riechende Flüssigkeit, welche im Kohlensäurestrom bei 305° siedet. Es vereinigt sich mit Chlor zu

Diphenyläthylarsendichlorid (7), $(C_6H_5)_2AsC_2H_5Cl_2$, welches aus Benzol in langen, farblosen, bei 137° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Chlorid wird von Wasser unter Bildung eines krystallinischen Produktes zersetzt.

Diphenyldiäthylarsoniumjodid (7), $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2J$, wird durch Erhitzen von Diphenyläthylarsin mit Jodäthyl auf 100° erhalten und bildet weisse, bei 184° schmelzende Nadeln. Das Platindoppelsalz krystallisirt in goldgelben Blättchen.

Diphenylmethyläthylarsoniumjodid (3), $(C_6H_5)_2AsCH_3C_2H_5J$, farblose, dem rhombischen System angehörende Krystalle, welche bei 170° schmelzen. Es zerfällt beim Erhitzen im Kohlensäurestrom in Diphenylmethylarsin und Jodäthyl. Das Platindoppelsalz, $[(C_6H_5)_2AsCH_3C_2H_5]_2PtCl_4$, krystallisirt in gelbweissen, bei 214° schmelzenden Nadeln, das Pikrat bildet gelbe Nadeln. Schmp. 95°.

Triphenylarsin (9), $(C_6H_5)_3As$, entsteht in geringen Mengen bei der Darstellung von Mono- und Diphenylarsenchlorür. Es wird durch Erhitzen von Phenylarsenoxyd, C_6H_5AsO, welches dabei in Arsenigsäureanhydrid und Triphenylarsin zerfällt, oder besser durch Einwirkung von Natrium (8) auf ein Gemisch von Arsentrichlorid, Brombenzol und Aether dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, zerbrechlichen Blättchen, aus Arsentrichlorid in grossen, glasglänzenden Tafeln, welche bei 58—59° schmelzen. Es siedet im Kohlensäurestrom unzersetzt bei 360°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Arsins mit Quecksilberchlorid, so entstehen perlmutterglänzende Blättchen von $As(C_6H_5)_3HgCl_2$, welches durch siedende Kalilauge unter Bildung von

Triphenylarsinhydroxyd, $(C_6H_5)_3As(OH)_2$, zerzetzt wird. Mit Chlor vereinigt sich das Arsin zu

Triphenylarsindichlorid, $(C_6H_5)_3AsCl_2$, welches farblose, bei 171° schmelzende Tafeln bildet.

Phenylarsenoxyd (10), C_6H_5AsO.

Zur Darstellung wird Phenylarsenchlorür mit Sodalösung zerlegt und das dabei entstehende, feste Produkt aus Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet bei 119—120° schmelzende, krystallinische Krusten, riecht anisartig

und greift beim Erwärmen die Schleimhäute an. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol.

Phenylarsinsäure (10), $C_6H_5AsO(OH)_2$.

Die Säure wird durch Eindampfen von Phenylarsentetrachlorid mit Wasser und Umkrystallisiren des zurückbleibenden, zähen, krystallinischen Rückstandes aus heissem Wasser dargestellt.

Sie krystallisirt in langen Säulen. Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Löslich in wässrigem und absoluten Alkohol. Sie ist sehr giftig. Bei 158° beginnt sie zu erweichen und geht dabei unter Wasserverlust in das Anhydrid über. Die Säure löst sich in Ammoniak und Alkalien.

Die dabei entstehenden sauren Salze sind mit Ausnahme der Ammonium-Verbindung nicht krystallinisch. Barium- und Calciumsalz sind ebenfalls krystallinisch. Blei- und Kupfersalz bilden amorphe Niederschläge.

Phenylarsinsäureanhydrid (10), $C_6H_5AsO_2$, dessen Darstellung schon erwähnt wurde, ist ein amorphes Pulver.

Phenylarsinsäurechlorid (10), $C_6H_5AsOCl_2$, durch Zersetzung von Tetrachlorid mit 1 Mol. Wasser, oder besser durch Einwirkung von Chlor auf Phenylarsenoxyd dargestellt, bildet eine weisse, krystallinische Substanz, welche an der Luft raucht. Schmp. 100°.

Diphenylarsenoxyd (6), $[(C_6H_5)_2As]_2O$, wird durch Kochen von Diphenylarsenchlorür mit alkoholischem Kali bereitet und krystallisirt aus heissem Aether in warzenförmigen Krystallen, welche bei 91—92° schmelzen. Es vereinigt sich mit Chlor zu Diphenylarsenoxychlorid, einem weissen, bei 117° schmelzenden Pulver.

Diphenylarsinsäure (6), $(C_6H_5)_2AsOOH$, welche aus Diphenylarsentetra- oder -oxychlorid und Wasser erhalten wird, bildet feine, weisse, bei 174° schmelzende Nadeln. Sie ist leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, kaum in Benzol und Aether. Von Ammoniak und Alkalien wird sie unter Bildung neutraler Salze aufgenommen.

Das krystallinische Ammoniumsalz verliert bereits an der Luft sämmtliches Ammoniak. Barium- und Kupfersalz sind amorph. Das Bleisalz bildet feine Nadeln.

Triphenylarsinhydroxyd (6), $(C_6H_5)_3As(OH)_2$, entsteht durch Kochen von Triphenylarsindichlorid mit verdünntem Ammoniak. Es krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in farblosen, bei 108° schmelzenden Tafeln, welche über Schwefelsäure unter Wasserverlust in das bei 189° schmelzende Triphenylarsenoxyd, $(C_6H_5)_3AsO$, übergehen.

Phenylarsensulfid (11), C_6H_5AsS, entsteht durch Erhitzen von Arsenobenzol mit Schwefel und durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phenylarsenoxyd. Weisse, bei 152° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und siedendem Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

Phenylarsensesquisulfid (11), $(C_6H_5)_2As_2S_3$, durch Sättigen einer ammoniakalischen Lösung von Phenylarsinsäure mit Schwefelwasserstoff erhalten, krystallisirt aus siedendem Eisessig in langen, dünnen Blättchen.

Triphenylarsinsulfid (9), $(C_6H_5)_3AsS$, durch Zusammenschmelzen von Triphenylarsin oder durch Kochen von gelbem Schwefelammonium mit Triphenylarsinchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, bei 162° schmelzenden Nadeln.

Arsenobenzol (12, 13), $C_6H_5As_2C_6H_5$. Dasselbe bildet sich durch Reduction von Phenylarsenoxyd und Phenylarsinsäure. Die Reduction wird am besten durch Kochen der alkoholischen Lösung dieser Körper mit phosphoriger Säure bewerkstelligt. Es bildet gelbliche, bei 196° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Chloroform, Benzol und Xylol. Es vereinigt sich direkt mit Halogenen und Schwefel.

Jodarsenbenzol (12, 13), $(C_6H_5)_2As_2J_2$, wird durch Reduction von Phenylarsenjodür mit phosphoriger Säure erhalten und bildet höchst zersetzliche, an der Luft zerfliessliche, rothgelbe Nadeln. Beim Aufbewahren wird es unter Bildung von Phenylarsenjodür und Phenylarsinsäure zersetzt.

Phenylphosphin*) (2), $C_6H_5PH_2$. Dasselbe entsteht durch Zersetzung des jodwasserstoffsauren Phosphenyljodids und durch Destillation von phosphenyliger Säure:

$$3C_6H_5P(OH)_2 = C_6H_5PH_2 + 2C_6H_5PO(OH)_2.$$

Zur Darstellung wird rohes Phosphenylchlorid, $C_6H_5PCl_2$, in Alkohol gegossen, vom ausgeschiedenen Phosphor abfiltrirt, die grösste Menge des Alkohols im Kohlensäurestrom abdestillirt und der dickflüssige Rückstand in einer kleineren Retorte, ebenfalls im Kohlensäurestrom destillirt. Das oberhalb 250° Uebergehende, welches aus zwei Schichten, Wasser und dem leichteren Phosphin mit Benzol gemengt, besteht, wird getrennt, und das über Chlorcalcium getrocknete Phosphin rectificirt.

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Siedep. 160—161°. Spec. Gew. = 1·001 bei 15°. Es oxydirt sich an der Luft zu phosphenyliger Säure und verbindet sich bei 100° mit Schwefel zu $C_6H_5PH_2S$. Von warmer conc. Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung oxydirt. Mit trockner Jodwasserstoffsäure entsteht Phenylphosphoniumjodid, $C_6H_5PH_3J$ (1), welches in weissen, bei 138° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Lösung von Phenylphosphin in Salzsäure giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz. Durch Erhitzen des Phosphins mit Schwefelkohlenstoff (3) auf 150° entsteht eine spröde, glasartige Masse, $C_{14}H_{18}P_2S_3$, welche als Phenyldiphosphorsulfocarbaminsäure bezeichnet ist.

Phosphenylchlorid (4), $C_6H_5PCl_2$, bildet den Ausgangspunkt für die meisten Phosphorverbindungen des Benzols. Dasselbe entsteht durch Erhitzen von Phosphortrichlorid mit Quecksilberdiphenyl auf 180° und, neben Diphenyl, beim Durchleiten von Phosphortrichlorid und Benzol durch ein rothglühendes Porzellanrohr:

$$C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

Zur Darstellung nach letzterer Methode wird ein von MICHAELIS (4) construirter Apparat benützt, das erhaltene Produkt durch Erhitzen auf 180 bis 200° von freiem Phosphor (5) befreit und durch Rectification gereinigt.

Das Phosphenylchlorid (4) bildet eine durchdringend riechende Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und bei 224° (cor.) unter schwacher Bräunung siedet. Spec. Gew. = 1·319 bei 20°, 1·3428 bei 0°. Es ist mit Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff mischbar. Mit Wasser entsteht phosphenylige Säure. Durch Erhitzen (5) auf 280° wird es in Phosphortrichlorid und Diphenylphosphorchlorür,

---

*) 1) KÖHLER u. MICHAELIS, Ber. 10, pag. 807. 2) MICHAELIS, Ann. 181, pag. 341. 3) MICHAELIS u. DITTLER, Ber. 12, pag. 338. 4) MICHAELIS, Ann. 181, pag. 280. 5) BROGLIE, Ber. 10, pag. 628. 6) KÖHLER, Ber. 13, pag. 1626. 7) MICHAELIS, Ann. 181, pag. 294. 8) MICHAELIS u. KÖHLER, Ber. 9, pag. 519. 10) MICHAELIS, Ann. 181, pag. 298—301. 11) Ders., Ann. 181, pag. 359. 12) MICHAELIS u. KÖHLER, Ber. 10, pag. 814. 13) MICHAELIS, Ann. 181, pag. 345. 14) GLEICHMANN, Ber. 15, pag. 198. 15) MICHAELIS u. GLEICHMANN, Ber. 15, pag. 802. 16) MICHAELIS u. LINK, Ann. 207, pag. 208. 17) MICHAELIS, Ber. 10, pag. 627. 18) MICHAELIS u. REESE, Ber. 15, pag. 1610. 19) MICHAELIS, Ann. 181, pag. 345. 20) KÖHLER u. MICHAELIS, Ber. 10, pag. 816. 21) MICHAELIS, Ann. 181, pag. 321. 22) MICHAELIS u. BENZINGER, Ann. 188, pag. 275. 23) KÖHLER u. MICHAELIS, Ber. 9, pag. 1053. 24) GÖTTER u. MICHAELIS, Ber. 11, pag. 885. 25) KÖHLER u. MICHAELIS, Ber. 10, pag. 815. 26) KÖHLER, Ber. 13, pag. 463. 27) KÖHLER u. MICHAELIS, Ber. 9, pag. 1053. 28) MICHAELIS, Ber. 8, pag. 499.

$(C_6H_5)_2PCl$, gespalten. Es vereinigt sich leicht mit Halogenen und mit Antimonpentachlorid (6). Durch Einleiten von Jodwasserstoff entsteht Jodwasserstoffphosphenyljodid, $C_6H_5PJ_2 \cdot HJ$.

Phosphenyltetrachlorid (7), $C_6H_5PCl_4$, ist ein krystallinischer, schwach gelb gefärbter Körper, welcher bei 73° schmilzt. Er zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Phosphenylsäure.

Phosphenylbromid (8), $C_6H_5PBr_2$, durch Zersetzung von Phosphortribromid mit Quecksilberdiphenyl oder durch Einwirkung von trocknem Bromwasserstoff auf erhitztes Phosphenylchlorid dargestellt, ist eine bei 255—257° siedende Flüssigkeit. Vereinigt sich mit Halogenen.

Phosphenyltetrabromid (8), $C_6H_5PBr_4$, gelbrothe, bei 207° schmelzende Nadeln.

Phosphenylhexabromid (8), $C_6H_5PBr_6$, dunkelrothe, bei 110° schmelzende Nadeln.

Phosphenylchlorobromid (10), $C_6H_5PCl_2Br_2$, gelbrothe, monokline Krystalle, welche bei 208° schmelzen.

Phosphenylchlorotetrabromid (10), $C_6H_5PCl_2Br_4$, rothe Krystallmasse.

Phenyldimethylphosphin (11), $C_6H_5P(CH_3)_2$, aus Zinkmethyl und Phosphenylchlorid dargestellt, ist eine penetrant riechende Flüssigkeit, welche bei 192° (cor.) siedet. Spec. Gew. = 0·9786 bei 11°. Es wird an der Luft zu Penyldimethylphosphinoxyd oxydirt. Mit 1 Mol. trockner Salzsäure entsteht ein festes, mit 2 Mol. ein flüssiges Chlorhydrat. Das Platindoppelsalz bildet orangegelbe Blättchen.

Phenyltrimethylphosphoniumjodid, $C_6H_5P(CH_3)_3J$, ist eine krystallinische bei 205° schmelzende Masse.

Penyldiäthylphosphin (13), $C_6H_5P(C_2H_5)_2$, ist eine stark lichtbrechende, widerlich riechende Flüssigkeit, welche bei 221·9° (cor.) siedet. Spec. Gew. = 0·9571 bei 13°. Die Base wird an der Luft äusserst langsam oxydirt, verbrennt jedoch im Sauerstoff. Sie bildet der Methylverbindung analoge Chlorhydrate. Sie verbindet sich mit Halogenen, Sauerstoff und Schwefel.

Phenyldiäthylphosphinchlorid, $C_6H_5P(C_2H_5)_2Cl_2$, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 0° krystallinisch wird. Spec. Gew. = 1·216 bei 13°.

Phenyldiäthylphosphinoxyd, $C_6H_5P(C_2H_5)_2O$, farblose, bei 55—56° schmelzende Nadeln von obstartigem Geruch.

Phenyldiäthylphosphinsulfid, $C_6H_5P(C_2H_5)_2S$, widerlich riechende, in einer Kältemischung erstarrende Substanz.

Phenyltriäthylphosphoniumjodid, $C_6H_5P(C_2H_5)_3J$, bildet bei 115° schmelzende Nadeln. Das durch Silberoxyd entstehende Hydrat ist ebenfalls krystallinisch.

Phenyldimethyläthylphosphoniumjodid, $C_6H_5P(CH_3)_2C_2H_5J$, bei 137° schmelzende Krystallmasse.

Phenyldimethylbromäthylphosphoniumbromid (14), $C_6H_5P(CH_3)_2C_2H_4BrBr$, aus Bromäthylen und Dimethylphenylphosphin dargestellt, bildet bei 173° schmelzende Tafeln. Vereinigt sich mit vier Atomen Brom zu einer krystallinischen Verbindung.

Phenylmethyldiäthylphosphoniumjodid, $C_6H_5PCH_3(C_2H_5)_2J$, weisse, bei 95° schmelzende Krystalle.

Aethylentetramethyldiphenylphosphoniumbromid (14), $C_2H_4{PC_6H_5(CH_3)_2Br \atop PC_6H_5(CH_3)_2Br}$ oberhalb 300° schmelzendes Kystallpulver. Es vereinigt sich mit Brom zu krystallinischen Verbindungen.

Diphenylphosphin (15), $(C_6H_5)_2PH$. Dasselbe entsteht neben Diphenylphosphinsäure durch Zersetzung von Diphenylphosphinchlorid mit Natronlauge.

$$2(C_6H_5)_2PCl + 2H_2O = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2POOH + 2HCl.$$

Zur Darstellung lässt man das Chlorid in einer Wasserstoffatmosphäre zu verdünnter Natronlauge tropfen, erwärmt auf dem Wasserbade und trennt das abgeschiedene von der Lösung des diphenylphosphinsauren Natrons.

Es ist eine wasserhelle, stark unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei

280° siedet. Es ist löslich in conc. Salzsäure, jedoch durch Wasser wieder fällbar.

Diphenylphosphorchlorür, $(C_6H_5)_2PCl$, entsteht durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl (16) mit Phosphenylchlorid und durch Erhitzen des letzteren (5) im Rohr auf 280°, wobei es in Phosphortrichlorid und Diphenylphosphorchlorür gespalten wird.

Zur Darstellung (16) werden 400 Grm. Phosphenylchlorid mit 50 Grm. Quecksilberdiphenyl im Oelbad erhitzt, nach einstündigem Kochen der Inhalt mit Benzol ausgekocht, von dem Unlöslichen, welches aus Quecksilberphenylchlorid besteht, abfiltrirt, das Benzol abdestillirt und dann im Kohlensäurestrom fractionirt. Mit dem bis 200° übergegangenen unzersetzten Phosphenylchlorid wird dieselbe Operation noch viermal mit 50 Grm. Quecksilberdiphenyl wiederholt, und aus den oberhalb 200° übergehenden Oelen das Chlorür durch Destillation gewonnen.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche gegen 320° siedet. Spec. Gew. = 1.2293 bei 15°. Mit Chlor entsteht krystallinisches Diphenylphosphortrichlorid (17).

Diphenylmethylphosphin (16), $(C_6H_5)_2PCH_3$, stark lichtbrechende, bei 284° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·0784 bei 15°.

Diphenyldimethylphosphoniumjodid (16), $(C_6H_5)_2P(CH_3)_2J$, bei 241° schmelzende Nadeln.

Diphenyläthylphosphin (16), $(C_6H_5)_2PC_2H_5$, bei 293° siedende Flüssigkeit.

Diphenyldiäthylphosphoniumjodid (16), $(C_6H_5)_2P(C_2H_5)_2J$, farblose, bei 208° schmelzende Krystalle.

Diphenyläthylmethylphosphoniumjodid (16), $(C_6H_5)_2PC_2H_5CH_3J$, rhombische Krystalle, welche bei 181° schmelzen. Das Pikrat bildet gelbe, bei 86° schmelzende Nadeln.

Triphenylphosphin (15), $(C_6H_5)_3P$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Phosphenylchlorid resp. Phosphortrichlorid und Brombenzol.

Zur Darstellung (18) wird in ein Gemisch von 1 Mol. Phosphortrichlorid und 3 Mol. Brombenzol, welches mit dem vierfachen Vol. Aether verdünnt ist, unter Abkühlung Natrium in Scheiben eingetragen. Nach 12 Stunden erhitzt man am Rückflusskühler, giesst den Aether ab, zieht den Rückstand wiederholt aus, und krystallisirt die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Krystallmasse aus Alkohol um.

Es bildet glasglänzende Prismen, welche bei 75—76° schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Benzol. In einem indifferenten Gasstrom siedet es unzersetzt oberhalb 360°. Es vereinigt sich mit Sauerstoff, Schwefel und Alkoholhalogenäthern. Das Sulfid bildet lange, bei 250—251° schmelzende Nadeln.

Triphenylmethylphosphoniumjodid (15), $(C_6H_5)_3PCH_3J$, glasglänzende, bei 165—166° schmelzende Blättchen.

Methylenhexaphenylphosphoniumjodid (15), $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{P(C_6H_5)_3J}{P(C_6H_5)_3J}$, kleine, glänzende Nädelchen. Schmelzp. 230—231°.

Aethylenhexaphenylphosphoniumjodid (15), $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{P(C_6H_5)_3J}{P(C_6H_5)_3J}$, farbloses, über 300° schmelzendes Krystallpulver.

Phosphenylige Säure (19), $C_6H_5PO\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH}$.

Zur Darstellung lässt man Phosphenylchlorid langsam in Wasser tropfen, erwärmt zum Sieden, dampft im Kohlensäurestrom ein und wäscht die Säure mit Wasser.

Weisse Blättchen, welche bei 70° schmelzen. Durch Oxydationsmittel wird sie leicht in Phenylphosphinsäure übergeführt. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird Phosphenylsäurechlorid gebildet:

$$C_6H_5PO\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH} + 2PCl_5 = C_6H_5PO\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Cl} + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl.$$

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung der Säure einen weissen, in kalter conc.

Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Die Säure ist einbasisch. Die Alkalisalze sind zerfliesslich. Das Bariumsalz, $(C_6H_5POHO)_2Ba + 4H_2O$, bildet schief rhombische Krystalle. Durch Einwirkung von Phosphenylchlorid (20) auf Natriumalkoholat entstehen zwei Aether, $C_6H_5POHOC_2H_5$ und $C_6H_5P(OC_2H_5)$, welche vielleicht den sauren und neutralen Aether der phosphenyligen Säure darstellen.

Phosphenylsäure (21), $C_6H_5PO(OH)_2$.

Dieselbe wird durch Eintragen des Phosphenyltetrachlorids in Wasser und mehrfaches Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade zur Entfernung der Salzsäure dargestellt.

Sie bildet schief rhombische, glasglänzende Blättchen, welche bei 158° schmelzen. Spec. Gew. = 1·475. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. 100 Thle. Wasser lösen 23·2 Thle. Säure bei 15°. Beim raschen Erhitzen zerfällt sie in Benzol und Metaphosphorsäure. Sie ist eine zweibasische Säure.

Das neutrale Natronsalz, $C_6H_5PO_3Na_2 + 12H_2O$, bildet spiessige, das saure $C_6H_5PO_3HNa$, prismatische Krystalle. Das Kalk-, Zink- und Kupfersalz sind ebenfalls krystallinisch.

Dimethyläther, $C_6H_5PO_3(CH_3)_2$, ist eine bei 247° siedende Flüssigkeit.

Diäthyläther, $C_6H_5PO_3(C_2H_5)_2$, bei 267° siedendes Oel, mit einem an Senföl erinnernden Geruch.

Aethylphosphenylsäure, $C_6H_5PO{OC_2H_5 \atop OH}$, aus dem Tetrachlorid und absolutem Alkohol dargestellt, ist ein dicker Syrup. Einbasische Säure.

Phenylphosphenylsäure, $C_6H_5PO{OC_6H_5 \atop OH}$, aus Phosphenylsäurechlorid uud Phenol dargestellt, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in haarfeinen, bei 57° schmelzenden Nadeln. Sie bildet Aether und Salze.

Phosphenylsäurechlorid, $C_6H_5POCl_2$, wird am besten durch Einleiten von schwefliger Säure in Phosphenylchlorid dargestellt und ist eine dicke, obstartig riechende Flüssigkeit, welche bei 258° unter Bräunung siedet Spec. Gew. = 1·357 bei 20°.

Nitrophosphenylsäure (22), $C_6H_4(NO_2)PO(OH)_2$, wird durch Erhitzen von Phosphenylsäure mit rauchender Salpetersäure auf 100—105° dargestellt. Sie krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln, welche bei 132° schmelzen. Die wässrige Lösung ist gelb gefärbt. 100 Thle. Wasser lösen 98 Thle. Säure bei 22°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Ueber 100° erhitzt wird sie unter Explosion zersetzt.

Die Alkalisalze sind nicht krystallisirbar. Das Bariumsalz, $C_6H_4(NO_2)PO_3Ba + 2H_2O$, bildet lebhaft glänzende, gelbe Blättchen.

Amidophosphenylsäure (22), $C_6H_4(NH_2)PO(OH)_2$, durch Reduction der Nitrosäure mit Zink und Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser in feinen, glänzenden Nadeln. Sie schmilzt nicht beim Erhitzen und färbt sich unter Zersetzung oberhalb 280° blaugrün. Unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0·43, bei 100° 0·52 Thle. Säure. Sie bildet, obwohl in Salzsäure löslich, mit Säuren keine Salze.

Die Salze, deren Lösungen sich an der Luft roth färben, sind meist amorphe Niederschläge. Das Natriumsalz, $C_6H_4(NH_2)PO_3Na_2 + 3H_2O$, krystallisirt in Prismen.

Diazophosphenylsäure (22). Das salpetersaure Salz $C_6H_4(N_2NO_3)PO(OH)_2$, durch Einleiten von salpetriger Säure in eine heisse salpetersaure Lösung der vorigen Säure dargestellt, bildet weisse Prismen, welche bei 188° schmelzen und darüber erhitzt heftig explodiren. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. 100 Thle. Wasser lösen 57·82 Thle. bei 18°, 59·03 Thle. bei 80°.

Die Salze sind gelb gefärbt. Natrium-, Kalium- und Bariumsalze sind krystallinisch.

Diphenylphosphinsäure, $(C_6H_5)_2POOH$; dieselbe bildet sich durch

Oxydation (15) von Diphenylphosphorchlorür oder Diphenylphosphin mit Salpetersäure. Sie entsteht auch neben Phosphenylsäure bei der Zersetzung von 1 Mol. Phosphenylchlorid (24) mit 1 Mol. Wasser und kann von derselben durch Alkohol getrennt werden. Sie krystallisirt aus conc. Salpetersäure in weissen Nadeln (17), welche bei 190° schmelzen. Spec. Gew. = 1·339. Unlöslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich.

Bei 230° bildet sie ein Anhydrid, $[(C_6H_5)_2PO]_2$. Die Salze sind krystallinisch. Der Aethyläther krystallisirt in farblosen, bei 165° schmelzenden Nadeln.

Phosphenylsulfid (1), C_6H_5PS. Dasselbe entsteht neben einem krystallinischen, bei 138° schmelzenden Sulfid, $(C_6H_5P)_3S$, durch Erhitzen von Phenylphosphin mit Schwefel. Gelbe, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Durch längeres Erhitzen wird es in Phenylphosphin, Schwefelwasserstoff und

Isophosphenylsulfid, $(C_6H_5P)_2S_2$, gespalten. Dieselbe Verbindung entsteht neben $(C_6H_5)_4P_2S_3$ (25), welches weisse, bei 192—193° schmelzende Krystalle bildet, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in siedendes Phosphenylchlorid. Es ist eine dicke Flüssigkeit, welche durch Salpetersäure zu Diphenylphosphinsäure oxydirt wird.

Phosphenylsulfochlorid, $C_6H_5PSCl_2$, entsteht durch Erwärmen von Phosphenylchlorid (27) mit Schwefel und durch Behandlung des Chlorids mit Chlorschwefel (26), im letzteren Falle neben Phosphenyltetrachlorid. Es bildet eine gegen 270° nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1.376 bei 13°. Mit Kalilauge scheint das Kaliumsalz der Thiophosphenylsäure, $C_6H_5PS(OK)_2$, zu entstehen. Mit Alkohol entsteht deren Aether, $C_6H_5PS(OC_2H_5)_2$.

Phosphobenzol (1), $C_6H_5P_2C_6H_5$, dem Diazobenzol entsprechend, ensteht ganz glatt durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Phenylphosphin:

$$C_6H_5PCl_2 + C_6H_5PH_2 = C_6H_5P_2C_6H_5 + 2HCl.$$

Es bildet ein schwach gelbes Pulver, unlöslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Benzol. Es schmilzt bei 149—150° zu einer harten, krystallinischen Masse. An der Luft wird es allmählich zu Diphosphenyloxyd, durch verdünnte Salpetersäure zu phosphenyliger Säure, durch concentrirte zu Phosphenylsäure oxydirt. Die über ihren Schmelzpunkt erhitzte Substanz wird durch Salpetersäure in Diphenylphosphinsäure und Phosphorsäure übergeführt.

Diphosphobenzol (28), $C_6H_5P_2OH$, beim Durchleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch Phosphenylchlorid entstehend, ist ein schön gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Schwefelkohlenstoff leicht lösliches Pulver.

Phenylderivat von P_4H_2 (24), $C_6H_5P_4H$. Durch Einwirkung von 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. Phosphenylchlorid und Erhitzen der dabei entstehenden Produkte erst auf 200° und dann auf 260° wird eine harte Masse gebildet, welche nach der Behandlung mit Wasser und Alkohol vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten $C_6H_5P_4H$ als amorphes, dunkelgelbes Pulver ab. Die Mutterlauge enthält eine zweite Substanz, $(C_6H_5)_2P_5O_2H$, welche in gelben Nadeln krystallisirt.

Borderivate des Benzols*) (1), Phenylborchlorid, $C_6H_5BCl_2$.

Zur Darstellung erhitzt man 20 Grm. Quecksilberdiphenyl mit 20 Grm. Borchlorid, BCl_3, einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 180—200°, giesst nach dem Erkalten die Flüssigkeit von

*) 1) MICHAELIS u. BECKER, Ber. 15, pag. 180. 2) LADENBURG, Ann. 173, pag. 151. 3) OTTO u. DREHER, Ann. 154, pag. 93. 4) ARONHEIM, Ann. 194, pag. 148. 5) OTTO u. DREHER, J. pr. Ch. [2] 1, pag. 179. Zeitschr. 1870, pag. 9.

den ausgeschiedenen Krystallen ab, zieht letztere mit Benzol aus und fractionirt die vereinigten Lösungen.

Das Chlorid bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 175° siedet und in einer Kältemischung zu einer bei 0° wieder schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Es vereinigt sich mit Chlor zu einer leicht zersetzlichen Verbindung. Lässt man das Chlorid langsam zu Wasser tropfen, so scheidet sich

Phenylborsäure, $C_6H_5B(OH)_2$, als weisses Pulver ab, welches durch Erhitzen gelöst, beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirt. Schmp. 204°. Mit Wasserdämpfen flüchtige, schwache Säure. Durch Destillation wird sie in Phenylboroxyd übergeführt, ebenso beim Aufbewahren im Exsiccator. Die Säure wirkt stark antiseptisch. Die Salze sind meist krystallinisch. Das Ammonsalz reducirt Silberlösung. Selbst verdünnte Lösungen der Säure geben mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag.

Natriumsalz, $C_6H_5BO_2Na_2$, bildet quadratische Tafeln, das Calciumsalz, $(C_6H_5BO_2H)_2Ca$, farblose Krystalle.

Aethyläther, $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 176°.

Phenylboroxyd, C_6H_5BO, dessen Darstellung schon beschrieben wurde, ist eine farblose, bei 190° schmelzende Krystallmasse. Siedep. 360°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Siliciumderivate des Benzols (2). Phenylsiliciumchlorid, $C_6H_5SiCl_3$. Zur Darstellung wird 1 Thl. Chlorsilicium, $SiCl_4$, mit 2 Thln. Quecksilberdiphenyl im Rohr auf 300° erhitzt und das Phenylsiliciumchlorid durch fractionirte Destillation leicht vom unzersetzten Siliciumchlorid getrennt.

Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 197° siedet. Unzersetzt löslich in Aether und Chloroform. Durch Alkohol wird es in Orthosilicobenzoeäther, $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, eine stechend riechende, bei 235° siedende Flüssigkeit übergeführt. Wird derselbe mit Jodwasserstoff behandelt, so entsteht

Silicobenzoesäure, $C_6H_5SiO \cdot OH$, welche ebenfalls aus Phenylsiliciumchlorid und Ammoniak dargestellt ist.

Um die Säure rein zu erhalten, wird die in beiden Fällen entstehende Reaktionsmasse in absolut alkoholischem Kali gelöst, Kohlensäure eingeleitet, der Niederschlag mit absolutem Alkohol gewaschen und diese Lösungen auf dem Wasserbad verdunstet.

Glasartige Masse, welche bei 92° schmilzt. Leicht in Aether löslich. Sie bildet keine Salze. Durch Erwärmen auf 100° wird sie in das amorphe Anhydrid, $(C_6H_5SiO)_2O$ umgewandelt.

Phenylsiliciumtriäthyl, $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$, durch Erhitzen des Chlorids mit Zinkäthyl auf 150—160° dargestellt. Es ist eine farblose, bei 230° siedende Flüssigkeit, deren Dampf dem Nelkenöl ähnlich riecht. Spec. Gew. = 0·9042 bei 0°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Durch Einleiten von Chlor in das abgekühlte Phenylsiliciumtriäthyl entsteht als Hauptprodukt das Chlorid, $SiC_{12}H_{19}Cl$, ein dickflüssiges, bei 260—65° siedendes Oel, welches durch alkoholisches Kaliumacetat nicht zersetzt wird.

Quecksilberderivate des Benzols. Quecksilberdiphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$. Dasselbe entsteht aus Brombenzol (3) und Natriumamalgam:

$$2(C_6H_5Br) + HgNa_2 = (C_6H_5)_2Hg + 2NaBr.$$

Zu seiner Darstellung (3, 4) wird Brombenzol in dem gleichen Volumen Xylol gelöst, mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an Essigäther und überschüssigem 2·7proc. Natriumamalgam längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, heiss filtrirt, der Rückstand nochmals mit heissem Benzol extrahirt, und das ausgeschiedene Produkt aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet rhombische Krystalle, welche bei 120° schmelzen. Spec. Gew. = 2·318. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Es destillirt unter 300° unter theilweiser Zersetzung in Quecksilber, Benzol und Diphenyl. Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, siedendem Alkohol etc., unlöslich in Wasser. Durch Einwirkung von Halogenen entsteht das betreffende Halogenderivat des Benzols und des Quecksilberphenyls, z. B.:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2Br = C_6H_5HgBr + C_6H_5Br.$$

Durch Erhitzen mit einbasischen Säuren der Fettreihe entstehen Säurederivate des Quecksilberphenyls neben Benzol, z. B.:

$$(C_6H_5)_2Hg + CH_3CO_2H = C_6H_5HgCO_2CH_3 + C_6H_6.$$

Quecksilberphenylchlorid (3), C_6H_5HgCl, welches auch durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl und Quecksilberchlorid mit Alkohol auf 100° dargestellt ist, bildet rhombische, bei 250° schmelzende Täfelchen.

Quecksilberphenylbromid (5), C_6H_5HgBr, rhombische, bei 275° schmelzende Tafeln.

Quecksilberphenyljodid (3), C_6H_5HgJ, rhombische, bei 265—266° schmelzende Tafeln.

Quecksilberphenylcyanid (5), C_6H_5HgCN, aus Quecksilberdiphenyl und Cyanquecksilber dargestellt, bildet feine rhombische Prismen. Schmp. 203—204°.

Quecksilberphenylrhodanid (5), C_6H_5HgSCN, analog dem vorigen erhalten, bildet kleine, bei 226—227° schmelzende Täfelchen.

Quecksilberphenylnitrat (5), $C_6H_5HgNO_3$, bei 165—168° unter Zersetzung schmelzende Tafeln.

Quecksilberphenylformiat (3), $C_6H_5HgCO_2H$, bei 171° schmelzende Tafeln.

Quecksilberphenylacetat (5), $C_6H_5HgCO_2CH_3$, schief rhombische Prismen. Schmelzpunkt 148—149°. Die Derivate der Propionsäure und Myristinsäure sind ebenfalls krystallinisch.

Quecksilberphenyloxydhydrat (5), C_6H_5HgOH, durch Kochen des Chlorids mit Silberoxyd und Alkohol dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen. Schmilzt oberhalb 200° noch nicht. In kaltem Wasser wenig, in Alkohol und heissem Wasser mehr löslich. Es reagirt alkalisch und treibt Ammon aus.

Quecksilberphenylsäure (3), $C_6H_5HgO_2H$, durch Oxydation des Quecksilberdiphenyls mit Chamäleonlösung dargestellt, ist ein weisses, bei 251—252° schmelzendes Pulver. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Einbasische Säure.

Zinnderivate des Benzols.*) Zinnphenyltriäthyl (1), $C_6H_5Sn(C_2H_5)_3$. Die Verbindung entsteht durch Erhitzen einer ätherischen Lösung von Zinntriäthyljodid und Brombenzol mit Natrium. Es ist eine bei 254° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Spec.-Gew. = 1·2639 bei 0°. Es verbindet sich mit Zinnchlorid zu Zinnphenyläthylchlorid, $C_6H_5SnC_2H_5Cl_2$, welches aus Aether in Tafeln krystallisirt. Schmelzpunkt 45°.

Zinndiphenylchlorid (2), $(C_6H_5)_2SnCl_2$, dasselbe wird durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Zinntetrachlorid neben Zinndiphenylhydroxychlorid erhalten. In Bezug auf die Details der complicirten Darstellung sei auf die oben citirte Abhandlung (2) verwiesen. Es entsteht auch aus dem unten beschriebenen Hydroxychlorid durch Erwärmen im Salzsäurestrom auf 45°. Es krystallisirt, am besten aus Ligroin, in farblosen, triklinen Prismen, welche bei 42° schmelzen. Es siedet unter partieller Zersetzung bei 333—337°. In Aether

*) 1) LADENBURG, Ann. 159, pag. 251. 2) ARONHEIM, Ann. 194, pag. 145. 3) Ders., Ber. 12, pag. 509.

und Alkohol sehr leicht, in Wasser unter partieller Zersetzung zu Hydroxychlorid löslich. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die ätherische Lösung entsteht Zinntriphenylchlorid. Dasselbe Produkt entsteht durch Erhitzen des Chlorids in Ammoniakgas auf 100—200° und durch Einwirkung (2) von Natriumnitrit auf eine Lösung des Chlorids in Eisessig.

Zinndiphenylhydroxylchlorid, $(C_6H_5)_2SnClOH$, dessen Darstellung aus dem Chlorid bereits erwähnt wurde, bildet ein amorphes Pulver, welches bei 187° schmilzt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nicht unzersetzt flüchtig. Durch Einwirkung von Alkalien wird es in

Zinndiphenyloxyd, $(C_6H_5)_2SnO$, übergeführt. Das Oxyd, welches auch durch Einwirkung von Alkali auf das Chlorid entsteht, ist ein nicht flüchtiges, unlösliches Pulver.

Zinndiphenylbromid, $(C_6H_5)_2SnBr_2$, durch Erwärmen des Oxyds in Bromwasserstoffgas gewonnen, bildet bei 38° schmelzende Krystalle.

Zinndiphenylchlorobromid, $(C_6H_5)_2SnClBr$, durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Hydroxylchlorid dargestellt, bildet bei 39° schmelzende Krystalle.

Zinndiphenylchlorojodid, $(C_6H_5)_2SnClJ$, aus Hydroxylchlorid oder dem Chlorid und Jodwasserstoff dargestellt, krystallisirt in glashellen, monoklinen Prismen. Schmp. 69°.

Zinndiphenyldiäthyloxyd, $(C_6H_5)_2Sn(OC_2H_5)_2$, entsteht durch Zersetzung des Chlorides mit Natriumalkoholat und bildet kleine, bei 124° unter Zersetzung schmelzende Krystalle.

Zinntriphenylchlorid, $(C_6H_5)_3SnCl$, dessen Darstellung unter dem Chlorid erwähnt wurde, krystallisirt aus Aether in schwach gefärbten Krystallen, welche bei 103° schmelzen. In alkoholischer Lösung wird die Verbindung durch Ammoniak in das Hydrat $Sn(C_6H_5)_3OH + 1\frac{1}{2}H_2O$ umgewandelt.

A. Weddige.

Benzylverbindungen *). Als »Benzyl« bezeichnet man nach Liebig's Vorgang die früher von Gerhardt »Toluenyl« genannte Atomgruppe C_7H_7, d. h.

*) 1) Kraut, Ann. 107, pag. 208; 109, pag. 255, Ber. 1869, pag. 180. 2) Busse, Ber. 1876, pag. 830. 3) Cannizzaro, Ann. 88, pag. 129. 4) Ders., Ann. 96, pag. 246. 5) Beilstein u. Geitner, Ann. 139, pag. 331. 6) Lauth u. Grimaux, Ann. 143, pag. 79. 7) Lunge u. Petri, Ber. 1877, pag. 1275. 8) Limpricht, Ann. 139, pag. 307. 9) van Dorp, Ber. 1872, pag. 1070. 10) Zincke, Ber. 1874, pag. 276. 11) Cannizzaro, u. Rossi, Ann. 121, pag. 250. 12) Aronheim, Ber. 1875, pag. 1406. 13) Zincke, Ber. 1869, pag. 739. 14) Perkin und Hodgkinson, Chem. soc. J. 1880, pag. 721. 15) Zincke, Ann. 159, pag. 367, Ber. 1871, pag. 298, 510; 1873, pag. 119; 1876, pag. 31. 16) Paterno, Ber. 1872, pag. 288. 17) Paterno u. Spica, Ber. 1877, pag. 294. 18) Aronheim, Ber. 1872, pag. 1068. 19) Köhler u. Aronheim, Ber. 1875, pag. 509. 20) L. Sesemann, Ber. 1873, pag. 1085; 1877, pag. 758. 21) Neuhof, Ann. 146, pag. 319. 22) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 147, pag. 339. 23) Jackson u. Field, Ber. 1878, pag. 904. Amer. chem. J. 2, pag. 94. 24) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 146, pag. 317. 25) Dieselben, Ann. 150, pag. 290. 26) Paterno u. Mazzara, Ber. 1878, pag. 1384. 27) Grimaux, Ann. 145, pag. 47. 28) Strakosch, Ber. 1873, pag. 1056. 29) Wachendorff, Ann. 185, pag. 259. 30) Strakosch, Ber. 1873, pag. 328. 31) Kekulé, Ann. 137, pag. 188. 32) Beilstein, Ann. 143, pag. 369. 33) Lauth und Grimaux, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 378. 34) Jackson und Lowery, Ber. 1875, pag. 1672. 35) Jackson, Ber. 1876, pag. 931. 36) Jackson und White, Ber. 1880, pag. 1218. Amer. chem. J. 2, pag. 316. 37) Dies., Ber. 1879, pag. 1965. 38) Dies., Amer. Chem. J. 2, pag. 391. 39) Mabery u. Jackson, Ber. 1878, pag. 55; 1881, pag. 995. Amer. chem. J. 1, pag. 103; 2, pag. 250. 40) Wachendorff, Ber. 1876, pag. 1345. 41) Gmelin, Handb. VI., pag. 38. 42) Lieben, Journ. pr. Ch. 107, pag. 119. 43) V. Meyer, Ber. 1877, pag. 311. 44) Cannizzaro, Ann. 90, pag. 252; 92, pag. 113. 45) Friedel, Bull. soc. chim. 1862, pag. 18. 46) Herrmann, Ann. 132, pag. 75. 47) Lippmann, Ann. 137, pag. 252. 48) Niederist, Ann. 196, pag. 349. 49) Fremy, Ann. 30, pag. 328. 50) Laubenheimer, Ann. 164, pag. 289. 51) Tilden, Pharm. J. Trans. (3) 5, pag. 761. 52) R. Meyer, Ber. 1881, pag. 2394. 53) Kach-

den einwerthigen Toluolrest $C_6H_5 \cdot CH_2$ —. Die Benzylverbindungen sind danach als Derivate des Toluols zu betrachten, welche sich von diesem durch Vertretung eines Wasserstoffatoms seiner Seitenkette ableiten. Einige derselben, wie das Benzylchlorid und Benzylbromid, lassen sich durch direkte Substitution aus dem Toluol gewinnen und bilden das gewöhnlichste Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Benzylverbindungen.

Die Benzyläther der Benzoesäure und der Zimmtsäure kommen fertig vor im Perubalsam (1), und im Tolubalsam (2), derjenige der Zimmtsäure neben dem Styracin anscheinend auch im Storax (50).

Aus der angegebenen Beziehung der Benzylverbindungen zum Toluol ergiebt sich, dass sie isomer sind mit denjenigen Toluolderivaten, die sich durch die

---

LER, Ber. 1869, pag. 512. 54) KOPP, Ann. 94, pag. 311. 55) BRÜHL, Ber. 1879, pag. 2142. 56) GRAEBE, Ber. 1875, pag. 1055. 57) COUNCLER, Ber. 1877, pag. 1657; 1879, pag. 133. 58) MEYER u. WURSTER, Ber. 1873, pag. 963. 59) PATERNO u. FILETI, Ber. 1876, pag. 81. 60) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 152, pag. 224. 61) JACKSON u. LOWERY, Ber. 1877, pag. 1209. 62) JAFFÉ, Zeitschr. physiol. Chem. 2, pag. 55. 63) CAHOURS, Compt. rend. 80, pag. 1317; 81, pag. 1163. 64) SINTENIS, Ann. 161, pag. 329. 65) CANIZZARO, Jahresber. 1856, pag. 581. 66) PATERNO, Ber. 1872, pag. 288. 68) NAQUET, Ann. Suppl. 2, pag. 248. 68) NEUHOF, Ann. 147, pag. 344. 69) LAUTH u. GRIMAUX, Ann. 143, pag. 81. 70) STÄDEL, Ber. 1881, pag. 898. 71) CANNIZZARO, Ann. 92, pag. 115. 72) JACKSON, Jahresber. 1880, pag. 480. 73) BRUNNER, Ber. 1876, pag. 1745. 74) ORTH, Ber. 1882, pag. 1136. 75) CONRAD u. HODGKINSON, Ann. 193, pag. 298. 76) HODGKINSON, Chem. soc. J. 1878 [1], pag. 495; Ann. 201, pag. 168. 77) CAHOURS u. DEMARÇAY, Compt. rend. 83, pag. 688. 78) CANNIZZARO, Ber. 1870, pag. 517; 1871, pag. 412. 79) CAMPISI u. AMATO, Ber. 1871, pag. 412. 80) WALLACH u. LIEBMANN, Ber. 1880, pag. 507. 81) LETTS, Ber. 1872, pag. 90. 82) STRAKOSCH, Ber. 1872, pag. 692. 83) DEL ZANNA u. GUARESCHI, Gazz. chim. ital. 1881, pag. 255. 84) CLAËSSON u. LUNDVALL, Ber. 1880, pag. 1703. HENRY, Ber. 1869, pag. 637. 86) BARBAGLIA, Ber. 1872, pag. 689. 87) JACKSON, Ann. 179, pag. 8. 88) PIRIA, Ann. 56, pag. 37. 89) MOITESSIER, Jahresber. 1866, pag. 676, 677. 90) BEILSTEIN u. REINECKE, Ann. 128, pag. 179. 91) GREENE, Compt. rend. 90, pag. 40. 92) BEILSTEIN u. SEELHEIM, Ann. 117, pag. 83. 93) NENCKI, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1870, pag. 399. 94) CANNIZZARO u. KÖRNER, Ber. 1872, pag. 436. 95) VAN DER VELDEN, Journ. pr. Ch. [2] 15, pag. 163. 96) TIEMANN u. WILL, Ber. 1881, pag. 969. 97) HERZFELD, Ber. 1877, pag. 1267. 98) BERNHEIMER, Monatsh. f. Ch. 1, pag. 456. 99) BÖTSCH, Ebend. 1, pag. 621. 100) DENNSTEDT, Ber. 1878, pag. 2265. 101) SCHIFF, Ber. 1881, pag. 304. 102) KRAUT, Ann. 156, pag. 123. 103) GERHARDT, Ann. chim. phys. [3] 7, pag. 215. 104) GIACOSA, Journ. pr. Ch. [2] 21, pag. 221. 105) CANNIZZARO u. BERTAGNINI, Ann. 98, pag. 188. 106) CANNIZZARO, Ann. 134, pag. 128. 107) Ders., Ann. Suppl. IV, pag. 24, 80. 108) LIMPRICHT, Ann. 144, pag. 304. 109) MENDIUS, Ann. 121, pag. 144. 110) HOFMANN, Ber. 1868, pag. 102. 111) RUDOLPH, Ber. 1879, pag. 1297. 112) BERLIN, Ann. 151, pag. 137. 113) BRUNNER, Ann. 151, pag. 133. 114) ROHDE, Ann. 151, pag. 366. 115) PANEBIANCO, Gazz. chim. ital. 8, pag. 354. 116) LADENBURG u. STRUVE, Ber. 1877, pag. 43. 117) V. MEYER, Ber. 1877, pag. 309. 118) LADENBURG, Ber. 1877, pag. 561, 1153, 1634. 119) V. MEYER, Ber. 1877, pag. 964, 1291. 120) WYSS, Ber. 1877, pag. 1368. 121) FLEISCHER, Ann. 138, pag. 225. 122) BERNTHSEN u. TROMPETTER, Ber. 1878, pag. 1760. 123) MICHLER u. GRADMANN, Ber. 1876, pag. 1915; 1877, pag. 2078. 124) WILLM u. GIRARD, Ber. 1875, pag. 1196. 125) MELDOLA, Ber. 1881, pag. 1385. 126) WITT, Ber. 1877, pag. 657. 127) VASCA-LANZA, Ber. 1874, pag. 82. 128) TIEMANN u. FRIEDLÄNDER, Ber. 1881, pag. 1969. 129) CANNIZZARO, Gazz. chim. ital. 1871, pag. 41. 130) PATERNO u. SPICA, Ebend. 1875, pag. 388. 131) CAMPISI u. AMATO, Ebend. 1871, pag. 39. 132) SPICA, Ebend. 1877, pag. 90. 133) HOFMANN, Ber. 1872, pag. 100; 1873, pag. 302. 134) Ders., Ann. Suppl. I., pag. 323. 135) CANNIZZARO, Ann. 137, pag. 244. 136) Ders., Ann. 117, pag. 238. 137) GABRIEL, Ber. 1869, pag. 1641. 138) GABRIEL u. BORGMANN, Ber. 1883, pag. 2064.

entsprechende Vertretung eines Wasserstoffatoms im Benzolrest von dem Toluol ableiten. Isomer sind z. B. Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ und die Monochlortoluole $C_6H_4Cl \cdot CH_3$, Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ und die Kresole $C_6H_4(OH) \cdot CH_3$, Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und die Toluidine $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_3$, Benzylsulfosäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ und die Toluolsulfosäuren $C_6H_4(SO_3H) \cdot CH_3$.

Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. Zuerst von CANNIZZARO (3) 1853 durch Einleiten von Salzsäuregas in aus Bittermandelöl gewonnenen Benzylalkohol, später auch durch Behandeln von siedendem Toluol mit Chlor (4) dargestellt.

Gewinnung. Man leitet einen raschen Chlorstrom in die Dämpfe von Toluol, welches an einem Rückflusskühler im Sieden erhalten wird, und reinigt das entstandene Benzylchlorid von unverändertem Toluol und von chlorreicheren Produkten durch fractionirte Destillation (4—6).

Die Temperatur ist bestimmend für die Art der Einwirkung des Chlors auf das Toluol. Während in Siedhitze Benzylchlorid entsteht, bildet sich in der Kälte, namentlich bei Anwesenheit von Jod, als erstes Substitutionsprodukt das damit isomere Monochlortoluol. (Parachlortoluol mit etwas Orthochlortoluol.)

Das Benzylchlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende, stechend riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·107 bei 14° (LIMPRICHT). Siedep. 176°.

In seinem chemischen Verhalten unterscheidet sich das Benzylchlorid von den isomeren Monochlortoluolen sehr wesentlich dadurch, dass sein Chloratom sich sehr leicht gegen andere Atome oder Atomgruppen austauschen lässt. Schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser, leichter durch Erhitzen mit Kalilauge, wird Benzylalkohol gebildet.

Erhitzen des Benzylchlorids mit den Salzen der meisten Säuren führt zu den Benzylestern der letzteren. Mit Alkoholaten oder Phenolaten entstehen die entsprechenden gemischten Benzyläther, wie Aethylbenzyläther, Phenylbenzyläther, mit alkoholischem Ammoniak die Benzylamine, mit alkoholischen Lösungen von Kaliumsulfid oder Kaliumsulfhydrat Benzylsulfid oder Benzylsulfhydrat, beim Erhitzen mit Cyankalium Benzylcyanid (das Nitril der Phenylessigsäure). —

Durch Oxydation des Benzylchlorids mit verdünnter Salpetersäure werden Benzaldehyd und Benzoesäure gebildet (6, 7). Ersteren erhält man reichlicher bei Anwendung von salpetersaurem Blei als Oxydationsmittel (6). Durch Chromsäure wird Benzoesäure erzeugt (5).

Die Einwirkung von Chlor in der Kälte, namentlich bei Gegenwart von Jod, führt zu Substitutionsprodukten des Benzylchlorids, wie $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$, während bei Siedhitze das Chlor in die schon chlorhaltige Seitenkette tritt und zunächst Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ bildet (5).

Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird das Benzylchlorid bei 140° zu Toluol reducirt.

Bei manchen Reactionen werden aus dem Benzylchlorid unter Abspaltung von Salzsäure oder Austritt von Chlor Condensationsprodukte gebildet. Wird z. B. Benzylchlorid mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt und das Produkt destillirt, so erhält man neben kleinen Mengen von Benzyläther, Benzaldehyd und Anthrachinon wesentlich Anthracen (8) und Benzyltoluol (9). Diese beiden Verbindungen entstehen erst bei der Destillation des Rohprodukts, und zwar das Benzyltoluol durch Zersetzung eines zunächst entstandenen Chlorids $C_{14}H_{13}Cl (= 2C_7H_7Cl - HCl)$ (10).

Durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid entsteht Dibenzyl (11).

Beim Erhitzen mit einprocentigem Natriumamalgam auf 110—120° liefert das Benzylchlorid unter lebhafter Salzsäureentwicklung kleine Mengen von Stilben (12). Beim Erhitzen mit feinvertheiltem Kupfer oder Silber entsteht unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure ein fester, harzartiger Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $(C_7H_6)_n$ (13). Aluminiumchlorid wirkt in der Hitze heftig auf Benzylchlorid ein, wobei Toluol und Anthracen entstehen (14). Bei seiner grossen Reactionsfähigkeit ist das Benzylchlorid ein werthvolles Material für die Synthese zahlreicher complicirterer Benzolderivate.

Wird es mit Benzolkohlenwasserstoffen und Zinkstaub erhitzt, so tritt die Benzylgruppe ein- oder mehrmals für je ein Wasserstoffatom in den Kohlenwasserstoff ein. Bei Anwendung von Benzol erhält man Benzylbenzol (Diphenylmethan) und Dibenzylbenzole (15), aus Toluol Benzyltoluol u. s. w. In gleicher Weise, wie in jene Kohlenwasserstoffe lässt sich das Benzyl in andere aromatische Verbindungen einführen. So entsteht Benzylphenol, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (16), wenn Benzylchlorid mit Phenol und Zinkstaub erhitzt, Benzylkresol (26) oder Benzylanisol (16), wenn anstatt des Phenols ein Kresol oder Anisol angewandt wird.

Mit Zinkäthyl liefert das Benzylchlorid Normalpropylbenzol (17), mit Allyljodid und Natrium Phenylbutylen (18), mit Amylbromid und Natrium Caprylbenzol (18), mit Isopropyljodid und Natrium Isobutylbenzol (19), mit den Natracetessigestern Benzylessigsäure (Hydrozimmtsäure) und Dibenzylessigsäure (20).

Chlorsubstitutionsprodukte des Benzylchlorids können entweder durch Einwirkung von Chlor auf kaltes, mit Jod versetztes Benzylchlorid, oder durch Behandlung der betreffenden gechlorten Toluole mit Chlor in Siedhitze gewonnen werden. Sie sind isomer mit den höheren Chlortoluolen.

Von den möglichen drei Monochlorbenzylchloriden wurde das Parachlorbenzylchlorid, $C_6H_4\overset{1}{Cl}\cdot\overset{4}{C}H_2Cl$, (21—23), von JACKSON und FIELD (23) durch Chloriren von Parachlortoluol bei 160° in reinem Zustande dargestellt. Farblose, glänzende Nadeln oder Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Schmp. 29°. Siedep. 213—214° (21). Schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirend, von angenehm aromatischem Geruch, aber äusserst heftiger Einwirkung auf die Schleimhäute. Wie bei den chlorreicheren Substitutionsprodukten des Benzylchlorids zeigen die Chloratome der Verbindung die ihrer verschiedenen Stellung entsprechende, verschiedene Reaktionsfähigkeit. Beim Kochen mit Wasser entsteht Parachlorbenzylalkohol (23), durch Oxydation Parachlorbenzoesäure (22).

m-p-Dichlorbenzylchlorid, $C_6H_3\overset{3\cdot4}{Cl_2}\cdot\overset{1}{C}H_2Cl\cdot$ (24). Durch Chloriren von m-p-Dichlortoluol in der Hitze, sowie durch Einwirkung von Chlor auf jodhaltiges Benzylchlorid in der Kälte dargestellt, flüssig. Siedep. 241°.

Trichlorbenzylchlorid, $C_6H_2Cl_3\cdot CH_2Cl$ (25), entsteht durch Chloriren von Trichlortoluol in der Hitze. Flüssig. Spec. Gew. 1.547 bei 23°. Siedep. 273°.

Tetrachlorbenzylchlorid, $C_6HCl_4\cdot CH_2Cl$ (25). Ebenso aus Tetrachlortoluol gewonnen. Flüssig. Spec. Gew. 1·634 bei 25°. Siedep. 296°.

Pentachlorbenzylchlorid, $C_6Cl_5\cdot CH_2Cl$ (25), erhält man durch Chloriren von siedendem Pentachlortoluol, oder zweckmässiger, indem man Benzylchlorid anfangs in der Kälte bei Gegenwart von Jod, später in der Wärme bei Gegenwart von Antimonchlorür mit Chlor behandelt. Feine, weisse Krystallnadeln, schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Weingeist. Schmp. 103°. Siedep. 325—327°.

p-Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4(\overset{1}{N}O_2)\cdot\overset{4}{C}H_2Cl$, entsteht neben einer flüssigen Verbindung beim Eintragen von Benzylchlorid in rauchende Salpetersäure (5, 27), welche zweckmässig auf — 15° abgekühlt wird (28). Die durch Eingiessen in Wasser ausgeschiedene breiförmige

Masse wird ausgepresst und der feste Antheil aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung bildet sich auch beim Einleiten von Chlor in p-Nitrotoluol bei 185—190° (29). Feine Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 71°. Chromsäure oxydirt die Verbindung zu Paranitrobenzoesäure (5). Kalilauge spaltet Salzsäure ab und bildet Dinitrostilben (30).

m-Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4(\overset{1}{N}O_2)\cdot\overset{3}{C}H_2Cl$. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf m-Nitrobenzylalkohol erhalten. Lange, hellgelbe Nadeln, bei 45—47° schmelzend und unter einem Druck von 30—35 Millim. zwischen 173 und 183° siedend (138).

o-Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4(\overset{1}{N}O_2)\cdot\overset{2}{C}H_2Cl$. Ebenso aus o-Nitrobenzylalkohol gewonnen. Es krystallisirt aus Petroleumäther in derben, gelblichen Krystallen, die bei 48—49° schmelzen (138).

Benzylbromid, $C_6H_5\cdot CH_2Br$. Es entsteht beim Sättigen von Benzylalkohol mit Bromwasserstoff (31), sowie bei der Einwirkung von Brom auf siedendes oder dampfförmiges Toluol (33, 32). An der Luft rauchende Flüssigkeit, deren Dämpfe äusserst stark zu Thränen reizen. Spec. Gew. 1·4380 bei 22°. Siedep. 198 bis 199°. Das Benzylbromid geht ebenso leicht, oder noch leichter Zersetzungen ein, wie das Chlorid.

p-Chlorbenzylbromid, $C_6H_4\overset{1}{C}l\cdot\overset{4}{C}H_2Br$ (23). Aus p-Chlortoluol durch Bromiren in der Hitze dargestellt. Dem p-Chlorbenzylchlorid sehr ähnlich. Schmp. 48·5°.

p-Brombenzylbromid, $C_6H_4\overset{1}{B}r\cdot\overset{4}{C}H_2Br$ (34, 35). Durch Bromiren von siedendem p-Bromtoluol gewonnen. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, aus Orthobrombenzylbromid in grossen, rhombischen Prismen. Mit Wasserdampf destillirbar. Geruch angenehm aromatisch, aber die Schleimhäute stark angreifend. Schmp. 61°.

m-Brombenzylbromid, $C_6H_5\overset{1}{B}r\cdot\overset{3}{C}H_2Br$ (35). In entsprechender Weise aus Metabromtoluol dargestellt, aber nur in sehr geringer Ausbeute erhalten. Blätter oder flache Nadeln. Schmp. 41°. Ziemlich leicht in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslich. Mit Aetherdampf sehr leicht flüchtig, weniger leicht mit Alkohol-, schwer mit Wasserdampf. Chromsäuremischung greift die Verbindnng nicht an, oxydirt aber den daraus zu gewinnenden Alkohol zu Metabrombenzoesäure.

o-Brombenzylbromid, $C_6H_4\overset{1}{B}r\cdot\overset{2}{C}H_2Br$ (35, 36), ensteht nur langsam und schwierig beim Bromiren des o-Bromtoluols in Siedhitze. Die zunächst flüssige Verbindung krystallisirt, nachdem sie durch Destillation im Bromwasserstoffstrom gereinigt ist, beim Abkühlen in rhombischen Tafeln, die bei 30° schmelzen (36). Nicht unzersetzt siedend, aber mit Wasserdampf destillirbar. Chromsäuremischung greift die Verbindung nicht an. Der aus letzterer dargestellte Alkohol wird durch Chromsäure zerstört (35), durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung des o-Brombenzylbromids entsteht wesentlich Anthracen (37), neben etwas Phenanthren, Dibenzyl, Ditolyl etc. (38).

p-Jodbenzylbromid, $C_6H_4\overset{1}{J}\cdot\overset{4}{C}H_2Br$ (39). Durch Bromiren von p-Jodtoluol bei 115 bis 150° erhalten. Aus Alkohol in flachen Nadeln krystallisirbar, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Schmp. 78·75°. In Nadeln sublimirbar.

m-Nitrobenzylbromid, $C_6H_4(\overset{1}{N}O_2)\cdot\overset{3}{C}H_2Br$ (40, 29), entsteht beim Erhitzen von m-Nitrotoluol mit der berechneten Menge Brom in geschlossenen Röhren auf 120—130°. Aus heissem Alkohol in feinen Nadeln oder Blättchen krystallisirbar. Schmp. 57—58°.

p-Nitrobenzylbromid, $C_6H_4(\overset{1}{N}O_2)\cdot\overset{4}{C}H_2Br$ (29). Auf gleiche Weise aus p-Nitrotoluol erhalten. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in seideglänzenden, verfilzten Nadeln. Schmelzpunkt 99—100°.

Benzyljodid, $C_6H_5\cdot CH_2J$. Eine Benzyljodid enthaltende Flüssigkeit gewann CANNIZZARO durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Benzylalkohol und Phosphor in Schwefelkohlenstoff und Abdestilliren des letzteren (41). Rein erhält man das Jodid durch wochenlange Einwirkung von Jodwasserstoffsäure

(Spec. Gew. 1·96) auf Benzylchlorid im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur (42). Es lässt sich auch durch Jodkalium aus Benzylchlorid gewinnen (43). — Farblose, bei 24·1° schmelzende Krystallmasse, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, wenig in Alkohol und Schwefelkohlenstoff von 0°. Geruch sehr stark zu Thränen reizend. Die geschmolzene Verbindung hat bei 25° das Spec. Gew. 1·7335. Bei weiterem Erhitzen färbt sie sich roth und zersetzt sich bei beginnendem Sieden (circa 240°) vollständig in Jod, Jodwasserstoff, einen dem Toluol ähnlichen Kohlenwasserstoff und einen schwarzen, schmierigen Rückstand. (Für Benzyljodid, welches durch Einwirkung von Methyljodid auf Benzylsulfid erhalten war, bestimmte CAHOURS (63) den Siedepunkt zu 218—220°.)

Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$. Einfachster aromatischer Alkohol. Isomer mit den Kresolen und dem Anisol. In unreinem Zustande schon von FREMY (49) aus Perubalsam dargestellt und als »Peruvin« bezeichnet. Rein zuerst von CANNIZZARO 1853 aus dem Benzaldehyd durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge, $(2C_6H_5 \cdot CHO + KOH = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + C_6H_5 \cdot CO_2K)$ (3, 44), später auch durch Ueberführung des aus Toluol bereiteten Benzylchlorids in den Essigester und Verseifung des letzteren gewonnen (4).

Der Alkohol entsteht auch durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Benzaldehyd (45) oder auf Benzoesäure (46), beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Natriumamalgam und Salzsäuregas (47), beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser (48) oder mit Wasser und Bleihydroxyd (6).

Kleine Mengen von freiem Benzylalkohol sollen neben seinem Benzoesäure- und Zimmtsäureester im Perubalsam und im Tolubalsam vorkommen (2). TILDEN (51) hält eine im Kirschlorbeeröl gefundene Substanz für Benzylalkohol.

Darstellung. 1. Benzylchlorid wird etwa 24 Stunden lang mit der 20—25fachen Menge Wasser am Rückflusskühler gekocht. Man erhält ungefähr 76° der theoretischen Ausbeute (48).

2. 10 Thle. Benzaldehyd werden in einem Stöpselcylinder mit einer Lösung von 9 Thln. Kaliumhydroxyd in 6 Thln. Wasser bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt und die Mischung 12 Stunden stehen gelassen. Sie erstarrt zu einem Krystallbrei von benzoesaurem Kalium. Man verdünnt zur klaren Lösung, schüttelt mit Aether aus, destillirt den Aether ab und rektificirt den Benzylalkohol (52).

3. Perubalsam wird mit dem doppelten Volumen Kalilauge vom spec. Gew. 1·2 stark geschüttelt, die emulsionartige Flüssigkeit mit Aether erschöpft und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende gelbliche Oel erhitzt man mit dem 4fachen Volumen wässriger Kalilauge vom Spec. Gew. 1·3 bis eine klare Lösung entstanden ist. Diese erstarrt beim Erkalten zu einem weichen Brei von zimmtsaurem und benzoesaurem Kalium. Die Salze werden zwischen Leinwand ausgepresst. Die abgelaufene Flüssigkeit destillirt man, so lange das Destillat noch milchig ist, trennt den sich absetzenden Benzylalkohol von der wässrigen Flüssigkeit und entzieht dieser die letzten Antheile desselben mittelst Aether (53).

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, angenehm aromatischem Geruch, mit Alkohol, Aether etc. in allen Verhältnissen mischbar, bei 17° in 25 Thln. Wasser löslich (52). Spec. Gew. 1·0628 bei 0°, 1·0507 bei 15·4° (54). Siedep. 204° (corrig.) (44, 52). Das Ausdehnungsvermögen ist von KOPP (54), die Molecularrefraction von BRÜHL (55) bestimmt worden.

Durch verdünnte Salpetersäure, beim Kochen mit salpetersaurem Blei und Wasser, sowie bei Gegenwart von Platinmohr schon durch den atmosphärischen Sauerstoff wird der Benzylalkohol zu Benzaldehyd, durch Chromsäure zu Benzoesäure oxydirt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140° wird er in Toluol übergeführt (56). Bei der Destillation mit starker alkoholischer Kalilauge entstehen Toluol und Benzoesäure: $3C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + KOH$

$= 2C_6H_5 \cdot CH_3 + C_6H_5 \cdot CO_2K + 2H_2O$ (44). Wasserentziehende Mittel bilden bei gemässigter Einwirkung Benzyläther; bei intensiverer Einwirkung führen dieselben (z. B. Schwefelsäure oder in der Wärme Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid, Borfluorid) zur Bildung eines harzartigen Kohlenwasserstoffs, $(C_7H_6)_n$ (44).

Beim Einleiten von Borchlorid in Benzylalkohol entstehen unter lebhafter Salzsäureentwicklung Benzylchlorid und Dibenzyl (57).

Auf ein Gemisch von Benzylalkohol und Benzol einwirkend erzeugt mit Eisessig verdünnte Schwefelsäure Diphenylmethan (58). Bei Anwendung von Phenol anstatt des Benzols resultirt in geringer Menge ein Phenol des Diphenylmethans (59).

p-Chlorbenzylalkohol, $C_6H_4\overset{1}{Cl} \cdot \overset{4}{C}H_2 \cdot OH$. p-Chlorbenzylacetat, aus dem p-Chlorbenzylchlorid mittelst alkoholischer Lösung von essigsaurem Kalium dargestellt, wird mit Ammoniak auf 160° erhitzt (22) oder p-Chlorbenzylchlorid (resp. -bromid) mit Wasser am Rückflusskühler erhitzt (23). Schwer löslich in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus heissem Wasser scheidet sich die Verbindung in langen, spiessigen Krystallen aus. Schmp. 70·5°. Unzersetzt siedend.

m-p-Dichlorbenzylalkohol, $C_6H_3\overset{3\,4}{Cl_2} \cdot \overset{1}{C}H_2 \cdot OH$. Aus dem Dichlorbenzylacetat durch Erhitzen mit Ammoniak auf 180° dargestellt (22). Schwer löslich in heissem Wasser, daraus in seideglänzenden Nadeln krystallisirend. Schmp. 77°.

Trichlorbenzylalkohol, $C_6H_2Cl_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ (60), entsteht direkt beim Erhitzen von Trichlorbenzylchlorid mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kalium auf 150—160°. In siedendem Wasser schwer lösliche Krystalle.

Tetrachlorbenzylalkohol, $C_6HCl_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (60), wurde auf gleiche Weise aus dem Tetrachlorbenzylchlorid bei 180° erhalten. Aus Weingeist oder siedendem Wasser krystallisirbar.

Pentachlorbenzylalkohol, $C_6Cl_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ (60), in derselben Weise aus dem Pentachlorbenzylchlorid bei 200° gewonnen, krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in feinen, kurzen Nadeln, die bei 193° schmelzen und selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich sind. Durch Chromsäuremischung wird er verbrannt.

o-Brombenzylalkohol, $C_6H_4\overset{1}{Br} \cdot \overset{2}{C}H_2 \cdot OH$ (61), durch Kochen von Orthobrombenzylbromid mit Wasser dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in flachen Nadeln. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schmp. 80°.

p-Brombenzylalkohol, $C_6H_4\overset{1}{Br} \cdot \overset{4}{C}H_2 \cdot OH$, wurde durch Erhitzen von Parabrombenzylacetat mit Ammoniak auf 150°, besser durch tagelanges Kochen von Parabrombenzylbromid mit Wasser dargestellt. Lange, flache Nadeln, bei 77° schmelzend (72), wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

p-Jodbenzylalkohol, $C_6H_4\overset{1}{J} \cdot \overset{4}{C}H_2 \cdot OH$ (39), wurde nach den bei der vorigen Verbindung angegebenen beiden Methoden aus p-Jodbenzylbromid dargestellt. Es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in seideglänzenden Schuppen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser. Schmp. 71·8°.

o-Nitrobenzylalkohol, $C_6H_4(\overset{1}{N}O_2) \cdot \overset{2}{C}H_2 \cdot OH$ (62). Diese Verbindung entsteht beim Kochen der nach Genuss von o-Nitrotoluol im Hundeharn enthaltenen »Uronitrotoluolsäure«, $(C_{13}H_{15}NO_9)$, mit verdünnter Schwefelsäure. Lange, feine Nadeln, bei 74° schmelzend, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Bei der Oxydation durch Chromsäure entsteht o-Nitrobenzoesäure, bei der Destillation mit Kalilauge o-Nitrotoluol und o-Azoxybenzoesäure. Vergl. (138).

m-Nitrobenzylalkohol, $C_6H_4(\overset{1}{N}O_2) \cdot \overset{3}{C}H_2 \cdot OH$ (27), wurde anscheinend in unreinem Zustande von GRIMAUX beim Erhitzen von m-Nitrobenzaldehyd mit alkoholischer Kalilauge erhalten und als ein nicht krystallisirbares, nur unter sehr vermindertem Druck unzersetzt destillirbares Oel beschrieben. Vergl. (138).

p-Nitrobenzylalkohol, $C_6H_4(\overset{1}{N}O_2)\cdot\overset{4}{C}H_2\cdot OH$ (22), entsteht beim Erhitzen des p-Nitrobenzylacetats mit wässrigem Ammoniak auf 100°. Wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und daraus in feinen, farblosen, am Licht gelb werdenden Nadeln krystallisirend. Schmp. 93° [91° (70)].

Methylbenzyläther, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot OCH_3$, bildet sich beim Erwärmen von Benzylchlorid mit Methylalkohol und Kaliumhydroxyd (64), sowie beim Erhitzen von Methylsulfid mit Benzylbromid und Benzylalkohol (63). Siedep. 167—168° (64). Spec. Gew. 0·938—0·987 bei 19—20° (63). Chlor erzeugt in der Kälte Methylchlorid und Benzaldehyd.

Aethylbenzyläther, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot OC_2H_5$. Durch Kochen von Benzylchlorid mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedep. 185° (65). Durch Einwirkung von Chlor entstehen in der Kälte Salzsäure, Aethylchlorid und Benzaldehyd, in höherer Temperatur Aethylchlorid und Benzoylchlorid, in der Kälte bei Gegenwart von Jod: Aethyljodid und Aldehyde gechlorter Benzoesäuren (64). Brom erzeugt in der Kälte Bromwasserstoff, Aethylbromid, Benzaldehyd, Benzylbromid und Benzoylbromid (66).

p-Chlorbenzyläthyläther, $C_6H_4\overset{1}{Cl}\cdot\overset{4}{C}H_2\cdot OC_2H_5$, wurde erhalten beim Kochen von p-Chlorbenzylchlorid (67, 21, 64) oder von p-Chlorbenzylacetat (68) mit alkoholischer Kalilauge. Siedep. 215—218°. Chlor erzeugt in der Kälte Parachlorbenzaldehyd, in der Hitze Parachlorbenzoylchlorid (64).

Benzylphenyläther, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot OC_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Phenolkalium und Alkohol auf 100° (69). Perlmutterglänzende Schuppen. Schmp. 38—39°. Siedep. 286—287° (uncorrig.) (64). Durch concentrirte Chlor- oder Bromwasserstoffsäure wird der Aether bei 100° in Phenol und Benzylchlorid oder -bromid zerlegt. Chlor und Brom erzeugen schon in der Kälte neben Benzylchlorid oder Benzylbromid Substitutionsprodukte des Phenols. Ebenso entsteht durch Jod Jodphenol. Bei Gegenwart von frisch gefälltem Quecksilberoxyd wirken hingegen Chlor und Brom ohne Spaltung des Aethers substituirend auf denselben. Es entstehen:

Benzylmonochlorphenyläther, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot OC_6H_4Cl$ (64), farblose Nadeln, bei 70—71° schmelzend, und

Benzylmonobromphenyläther, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot OC_6H_4Br$ (64). Lange Nadeln, die bei 59—59·5° schmelzen.

Trinitrobenzylphenyläther, $C_6H_4(\overset{4}{N}O_2)\cdot\overset{1}{C}H_2OC_6H_3(\overset{2}{N}O_2)(\overset{4}{N}O_2)$ (70). Product der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure (Spec.-Gew. 1·5) auf kalten Benzylphenyläther. Schmp. 198°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak schon in niederer Temperatur p-Nitrobenzylalkohol und α-Dinitranilin.

Auf dieselbe Weise wie die beschriebenen analogen Verbindungen wurden noch dargestellt:

Benzyl-o-kresyläther, $\overset{2}{C}H_3\cdot C_6H_4\cdot\overset{1}{O}\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (70), farbloses, allmählich gelb werdendes, dickflüssiges Oel von lauchartigem Geruch. Siedep. 285—290°.

Trinitrobenzyl-o-kresyläther, $\overset{2}{C}H_3\cdot C_6H_2(\overset{4}{N}O_2)(\overset{6}{N}O_2)\cdot\overset{1}{O}\cdot CH_2\cdot C_6H_4(\overset{4}{N}O_2)$. (70). Schmp. 145°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak p-Nitrobenzylalkohol und ein bei 208° schmelzendes Dinitrotoluidin.

Benzyl-p-kresyläther, $\overset{4}{C}H_3\cdot C_6H_4\cdot\overset{1}{O}\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (70). Krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen oder in durchsichtigen, sechsseitigen Säulen. Schmp. 41°. Concentrirte Salpetersäure erzeugt kein einfaches Substitutionsprodukt, sondern Dinitro-p-kresol und p-Nitrobenzylnitrat.

Benzyläther, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Von CANNIZZARO (71) durch Erhitzen von Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid auf 120—125° dargestellt. Entsteht in kleiner Menge auch beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190° (8). Oelartige, etwas fluorescirende Flüssigkeit, bei 310—315° siedend, über 315° erhitzt wesentlich in Benzaldehyd und einen Kohlenwasserstoff (Toluol?) zerfallend.

Salpetersäure-Benzylester (Benzylnitrat), $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NO_3$, scheint bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf salpetersaures Silber zu entstehen. Bei der Destillation des Produkts tritt aber eine stürmische Entwicklung salpetriger Dämpfe ein, und es destilliren Benzaldehyd und Benzoesäure (73).

Salpetersäure-p-Nitrobenzylester, $C_6H_4\overset{1}{(NO_2)}\cdot\overset{4}{CH_2}\cdot NO_3$. Zuerst von BEILSTEIN und KUHLBERG (22) durch Einwirkung von höchst concentrirter Salpetersäure auf p-Nitrobenzylalkohol gewonnen und für Dinitrobenzylalkohol gehalten. Von STAEDEL (70) und ORTH (74) richtig erkannt. Man erhält die Verbindung auch durch Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid mit salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung (74). Sie entsteht ausserdem neben Dinitro-p-Kresol bei der Behandlung des Benzyl-p-Kresyläthers mit sehr concentrirter Salpetersäure (70). In Alkohol leicht, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln. Schmp. 71°. Durch Chromsäure wird die Verbindung zu p-Nitrobenzoesäure oxydirt (70).

Essigsäure-Benzylester, $C_6H_5.CH_2\cdot O\cdot C_2H_3O$, entsteht beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure (3), wird zweckmässiger dargestellt durch Erhitzen von Benzylchlorid mit essigsaurem Kalium in weingeistiger Lösung (4). Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1·0570 bei 16·5°. Siedep. 206° (75).

Natrium wirkt bei etwa 120° unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf Essigsäurebenzylester ein. Es entsteht neben essigsaurem Natrium der Benzylester der Hydrozimmtsäure (β-Phenylpropionsäure):

$$4C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_3O + Na_2 = 2C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + 2C_2H_3O_2Na + H_2.$$

Durch weitere Einwirkung des Natriums auf den Hydrozimmtsäurebenzylester entsteht zimmtsaures Natrium und Toluol:

$$2C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + Na_2 = 2C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO_2Na + 2C_6H_5\cdot CH_3 + H_2 \ (75).$$

Essigsäure-p-Chlorbenzylester, $C_6H_4\overset{4}{Cl}\cdot\overset{1}{CH_2}\cdot O\cdot C_2H_3O$ (21), flüssig. Siedep. 240°.

Essigsäure-m-p-Dichlorbenzylester, $C_6H_3\overset{3\,4}{Cl_2}\cdot\overset{1}{CH_2}\cdot O\cdot C_2H_3O$ (22), flüssig. Siedepunkt 259°.

Essigsäure-p-Brombenzylester, $C_6H_4\overset{4}{Br}\cdot\overset{1}{CH_2}\cdot O\cdot C_2H_3O$ (61). Angenehm riechende, ölige Flüssigkeit, zwischen 250 und 260° unter erheblicher Zersetzung siedend.

Essigsäure-p-Jodbenzylester, $C_6H_4\overset{4}{J}\cdot\overset{1}{CH_2}\cdot O\cdot C_2H_3O$ (39). Nur in unreinem Zustande als ein schon durch Wasser leicht verseifbares Oel erhalten.

Essigsäure-p-Nitrobenzylester, $C_6H_4\overset{4}{(NO_2)}\cdot\overset{1}{CH_2}\cdot O\cdot C_2H_3O$. Durch Einwirkung von essigsaurem Kalium auf p-Nitrobenzylchlorid (27), sowie durch Nitriren von Essigsäurebenzylester (22) dargestellt. Lange, hellgelbe Nadeln, die sich am Licht dunkler färben. Leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol. Schmp. 78° (22).

Propionsäure-Benzylester, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_3H_5O$ (75). Angenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Spec. Gew. 1·0360 bei 16·5°. Siedep. 219—220°. Zerfällt beim Erhitzen mit Natrium in propionsaures Natrium und Phenylbuttersäure-Benzylester, $(C_6H_5\cdot C_3H_6\cdot CO_2\cdot C_7H_7)$.

Buttersäure-Benzylester, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_4H_7O$ (75). Angenehm riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1·016 bei 16°. Siedep. 238—240°. Beim

Erwärmen mit Natrium entsteht neben buttersaurem Natrium der Benzylester der Phenylvaleriansäure.

Isobuttersäure-Benzylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_4H_7O$ (76). Angenehm riechendes, stark lichtbrechendes Oel. Spec. Gew. 1·0160 bei 18°. Siedep. 228°. Giebt beim Erwärmen mit Natrium Benzylisobuttersäure-Benzylester: ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_7H_7$).

Oxalsäure-Benzylester, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot C_2O_4$, wurde durch Einwirkung von Benzylchlorid auf trocknes oxalsaures Silber (22) und durch Erhitzen von entwässerter Oxalsäure mit Benzylalkohol (77) dargestellt. Krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Schuppen. Schmp. 80·5°. Unter geringer Zersetzung destillirbar. Beim Lösen der Verbindung in höchst concentrirter Salpetersäure entsteht Oxalsäure-p-Nitrobenzylester (22).

Bernsteinsäure-Benzylester krystallisirt in Blättchen, die bei 41·5—42·5° schmelzen (83).

Adipinsäure-Benzylester ist eine angenehm riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzt (83).

Oxaminsäure-Benzylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2O_2 \cdot NH_2$. Aus Oxamethanchlorid, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CCl_2 \cdot NH_2$, und Benzylalkohol gewonnen (80). Krystallisirt aus Alkohol in farb- und geruchlosen Nadeln, die bei 134—135° schmelzen.

Carbaminsäure-Benzylester (Benzylurethan), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_2$, entsteht neben Dibenzylharnstoff, wenn festes oder gasförmiges Chlorcyan auf kalten Benzylalkohol einwirkt (78), sowie beim Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 130—140° (79). Sehr leicht löslich in Alkohol, mässig leicht in Aether, schwer in heissem Wasser; aus letzterem in farblosen Blättern krystallisirend. Schmp. 86°. Bei 220° zersetzt sich die Verbindung in Benzylalkohol und Cyanursäure.

Orthothioameisensäure-Benzylester, $(C_6H_5 \cdot CH_2S)_3 \cdot CH$ (100), entsteht beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Natriumbenzylmercaptid mit Chloroform. Wohlausgebildete Krystalle, leicht löslich in Chloroform, Aether und siedendem Alkohol. Schmp. 98°. Erst bei 250° wird die Verbindung durch rauchende Salzsäure in Benzylsulfhydrat und Ameisensäure gespalten.

Isocyansäure-Benzylester, s. unter »Cyanverbindungen«.

Benzylsenföl, s. unter »Senföle«.

Benzylsulfacetsäure (Benzylthioglycolsäure), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (137). Aus Benzylsulfhydrat durch Einwirkung von Monochloressigsäure und Natronlauge erhalten. Die Säure krystallisirt aus siedendem Wasser in flachen Täfelchen. Schmp. 58—59°.

Ihr Silbersalz bildet feine, in heissem Wasser lösliche Nadeln. Der Aethylester siedet zwischen 275 und 290°. Er giebt mit Ammoniak bei 100° das Amid, welches bei 97° schmilzt und aus heissem Wasser in grossen, rechtwinkligen Platten krystallisirt.

Sulfocyansäure-Benzylester (Benzylrhodanid), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SCN$, wird durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Rhodankalium und Alkohol erhalten (85, 86). Schöne Prismen, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Schmp. 41° (86), [36—38° (85)]. Siedep. 230—235° (86), [256° (85)]. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entstehen Benzaldehyd und Benzoesäure. Mit trocknem Bromwasserstoff verbindet sich das Rhodanid zu einem krystallinischen, in Aether unlöslichen Körper, der durch Wasser zersetzt wird (85).

Sulfocyansäure-p-Chlorbenzylester, $C_6H_4\overset{4}{Cl} \cdot \overset{1}{C}H_2 \cdot SCN$ (23), Schmp. 17°.

Sulfocyansäure-p-Brombenzylester, $C_6H_4\overset{4}{Br}\cdot\overset{1}{C}H_2\cdot SCN$ (61), in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln von unangenehmem Geruch. Schmp. 25°.

Sulfocyansäure-o-Brombenzylester, $C_6H_4\overset{2}{Br}\cdot\overset{1}{C}H_2\cdot SCN$ (36), ist ein auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel.

Sulfocyansäure-p-Jodbenzylester, $C_6H_4\overset{4}{J}\cdot\overset{1}{C}H_2\cdot SCN$ (39), krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Platten. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 40°.

Sulfocyansäure-p-Nitrobenzylester, $C_6H_4(\overset{4}{N}O_2)\cdot\overset{1}{C}H_2\cdot SCN$. Sowohl durch Nitriren des Sulfocyansäureesters, wie aus p-Nitrobenzylchlorid und Rhodankalium zu gewinnen (85). Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, spröden, gegen 70° schmelzenden Nadeln. Nicht unzersetzt destillirbar.

Selencyansäure-Benzylester, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot SeCN$ (87), entsteht schon in der Kälte aus Benzylchlorid und Selencyankalium in alkoholischer Lösung. Nadeln oder Prismen von höchst widerwärtigem Geruch. Schmelzp. 71·5°.

Selencyansäure-p-Nitrobenzylester, $C_6H_4(\overset{4}{N}O_2)\cdot\overset{1}{C}H_2\cdot SeCN$ (87). Wie die entsprechende Schwefelverbindung darstellbar. Fast geruchlose, sternförmig vereinigte Nadeln. Schmp. 122·5° (uncorrig.). In Aether nicht, in Wasser und Alkohol nur bei Siedhitze ziemlich löslich.

Oxybenzylalkohole, $C_6H_4(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

1. Ortho-Oxybenzylalkohol, $C_6H_4\cdot(\overset{1}{O}H)\cdot\overset{2}{C}H_2\cdot OH$, (Saligenin). Zuerst aus seinem Glycosid, dem Salicin, durch Spaltung mittelst Emulsin oder verdünnten Säuren dargestellt (88): $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$, (Dextrose). Auch wenn in einer an der Luft stehenden wässrigen Lösung von Salicin Schimmelbildung eintritt, spaltet sich dieses in Saligenin und Zucker (89). Saligenin wird ferner aus dem Salicylaldehyd durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser erhalten (90). Es lässt sich synthetisch durch anhaltendes Erhitzen von Phenol mit Methylenchlorid und concentrirter Natronlauge auf 100° darstellen: $C_6H_5\cdot OH + CH_2Cl_2 + 2NaOH = C_7H_8O_2 + 2NaCl + H_2O$ (91).

Darstellung. 50 Thle. gepulvertes Salicin werden mit 100 Thlen. Wasser angerieben und mit 3 Thln. Mandel-Emulsin versetzt. Man erwärmt auf 40°, lässt die Lösung 10—12 Stunden in gelinder Wärme stehen, sammelt dann den schon herauskrystallisirten Antheil des Saligenins und entzieht der Flüssigkeit den Rest desselben mittelst Aether (88). Das Saligenin wird schliesslich durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt (92).

Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln oder kleine Rhomboeder, in ungefähr 15 Thlen. Wasser von 23°, fast in jedem Verhältniss in siedendem Wasser löslich, sehr leicht löslich auch in Alkohol und Aether (88). Bei 18° bedarf es 52·2 Thle. Benzol zur Lösung, in Siedhitze viel weniger. Spec. Gew. 1·1613 bei 25° (92). Es schmilzt bei 82° und beginnt schon bei 100° zu sublimiren. Anhaltendes Erhitzen auf 140—150° verwandelt es in Saliretin. Ebenso wirken in der Wärme Kalilauge, verdünnte Mineralsäuren, Essigsäureanhydrid u. s. w. Concentrirte Schwefelsäure löst das Saligenin mit intensiv rother Farbe. Durch Eisenchlorid wird seine wässrige Lösung tief blau gefärbt. Durch Oxydationsmittel, wie verdünnte Salpetersäure, Chromsäure, Silberoxyd, schmelzendes Aetzkali, Platinmohr wird es in Salicylaldehyd resp. Salicylsäure übergeführt. Beim Kochen mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure entstehen nur Ameisensäure und Kohlensäure. Chlorgas fällt aus wässriger Saligeninlösung Trichlorphenol. — Im Organismus geht das Saligenin in Salicylursäure über (93).

Metallverbindungen. Wässrige Saligeninlösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. Trägt man Natrium in eine Lösung von Saligenin in absolutem Aether ein, so scheidet sich

unter Wasserstoffentwicklung eine Natriumverbindung als weisser Niederschlag ab, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und durch Kohlensäure zersetzt wird. Eine Lösung von Saligenin in Barytwasser hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum wawellitartige Krystalle einer Bariumverbindung (92).

Aether. Methyl-Saligenin, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(OH)$, entsteht, wenn eine mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd versetzte Lösung von Saligenin in Methylalkohol mit Methyljodid erhitzt wird. Oelige Flüssigkeit, die erst in einem Gemisch von Aether und flüssiger Kohlensäure glasig erstarrt. Spec. Gew. 1·120 bei 23°, 1.0532 bei 100°. Siedep. 247·5° (94).

Als das mit diesem Phenoläther isomere Aetherphenol, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(OCH_3)$, ist anscheinend das Caffeol, $C_8H_{10}O_2$ zu betrachten, welches neben Caffeïn, Essigsäure, festen Fettsäuren, Kohlensäure und kleinen Mengen Pyrrol, Hydrochinon, Methylamin und Aceton beim Rösten der Kaffebohnen auftritt. Es ist ein angenehm nach Kaffee riechendes Oel, bei 195 bis 197° siedend, in einem Kältegemisch nicht erstarrend, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in concentrirter Kalilauge. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung roth. In der Kalischmelze entsteht Salicylsäure (98).

Aethyl-Saligenin, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(OH)$. Aus Saligenin durch Erhitzen mit Aethyljodid und Kaliumhydroxyd dargestellt. Angenehm ätherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei 0° erstarrend, bei 265° siedend. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure entsteht Aethylsalicylsäure (99).

Chlorsaligenin, $C_6H_3Cl(OH) \cdot CH_2(OH)$, lässt sich aus dem Monochlorsalicin durch Spaltung mittelst Emulsin gewinnen. Es krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln, die auch in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt die Lösung blau. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit intensiv grüner Farbe. Verdünnte Mineralsäuren wirken verharzend (88).

Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Durch Wasseraustritt aus dem Saligenin entstehendes Condensationsprodukt. Es wird aus demselben erzeugt durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren (88) oder mit Essigsäureanhydrid (92), beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (92), beim Erhitzen einer wässrigen Saligeninlösung über 100° (89). Es bildet sich auch neben Glycosan direkt aus Salicin, wenn dieses auf 230—240° erhitzt wird (101). Darstellung: s. (102).

Gelbliches Pulver, löslich in Alkohol und in Alkalien. Aus der letzteren Lösung wird es nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Kochsalzlösung gefällt. Bei 200° sintert es ohne Wasserverlust zusammen und bräunt sich. Durch Oxydation mit Chromsäure oder mit übermangansaurem Kalium werden weder Salicylaldehyd, noch Salicylsäure, noch andere wohlcharakterisirte Produkte erhalten (102).

Salireton, $C_{14}H_{12}O_3$. Diese Verbindung entsteht bei anhaltendem Erhitzen von Saligenin mit etwa dem gleichen Gewicht Glycerin oder Mannit oder Methylal auf 100°. Sie lässt sich aus dem durch viel kaltes Wasser gefällten Harz durch siedendes Wasser ausziehen und krystallisirt beim Erkalten in rhombischen Blättchen oder Nadeln. Schmelzp. 121·5°. Leicht löslich in Alkalien, schwer in Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Salireton schön roth. Durch Eisenchlorid wird seine Lösung nicht gefärbt. Beim Erhitzen auf 135—140°, sowie beim Kochen seiner wässrigen Lösung wird das Salireton allmählich in ein Harz C_7H_6O verwandelt (104).

2. Meta-Oxybenzylalkohol, $C_6H_4(\overset{1}{O}H) \cdot \overset{3}{C}H_2 \cdot OH$ (95). Es entsteht (neben m-Oxybenzaldehyd) (96) bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Metaoxybenzoesäure in schwach saurer Lösung. Weisse Krystallmasse, bei 67° schmelzend, gegen 300° unter theilweiser Zersetzung siedend. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in Chloroform. Die wässrige Lösung röthet Lakmus und färbt sich mit wenig Eisenchlorid violett. In der

Kalischmelze liefert der Alkohol Metaoxybenzoesäure. Concentrirte Salzsäure verwandelt ihn in ein zähflüssiges Harz.

Von den Essigsäure-Metaoxybenzylestern (95) entsteht die Verbindung $C_6H_4(OH)\cdot CH_2O\cdot C_2H_3O$ beim Eintragen des Oxyalkohols in eine Mischung von Eisessig und Schwefelsäure. Sie bildet eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, strahlig krystallinische Masse, die bei 55° schmilzt und bei 295—302° unter theilweiser Zersetzung siedet. Mit Eisenchlorid färbt sie sich violett.

Das Diacetat, $C_6H_4(O\cdot C_2H_3O)\cdot CH_2O\cdot C_2H_3O$, wird durch Erhitzen des m-Oxybenzylalkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 160° erhalten. Gelbliche, bei etwa 290° destillirende, bei —18° noch nicht erstarrende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die sich mit Eisenchlorid nicht färbt. Schon durch kalte, verdünnte Kalilauge wird sie vollständig verseift (95).

3. Para-Oxybenzylalkohol, $C_6H_4(\overset{1}{O}H)\cdot \overset{4}{C}H_2\cdot OH$ (97). Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf p-Oxybenzaldehyd dargestellt. Aus heissem Wasser krystallisirbar. Schmelzp. 197·5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwer in Benzol und Chloroform. Eisenchlorid färbt vorübergehend blau. Vergl. Bd. I, pag. 663.

Der Methyläther dieses Alkohols ist der Anisalkohol, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$.

Benzylsulfhydrat, Benzylsulfid, Benzyloxysulfid, Benzylsulfon etc. s. unter »Mercaptane«.

Benzylsulfosäure, Benzylsulfinsäure etc. s. unter »Sulfosäuren«.

Benzylselenid, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2Se$ (87). Man lässt fünffach Selenphosphor bei Luftabschluss auf alkoholische Natronlauge einwirken und kocht die so entstandene, Selennatrium enthaltende Lösung mit Benzylchlorid. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln oder Prismen, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Schmelzp. 45·5°.

Das Benzylselenid bildet mit Säuren leicht zersetzliche Verbindungen, von denen das Benzylselenidnitrat durch gelindes Erhitzen mit starker Salpetersäure erhalten wird und aus Alkohol in kleinen, rhombischen, bei 88° schmelzenden, in Wasser und Aether fast unlöslichen Krystallen anschiesst. Das Benzylselenidchlorid (?) wird aus der alkoholischen Lösung des Nitrats durch Salzsäure krystallinisch gefällt. Er zersetzt sich beim Umkrystallisiren, wobei zunächst gelbe Nadeln entstehen. (Oxychlorid?) Bromwasserstoffsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung des Nitrats Selen ab.

Benzylselenid-Platinchlorid, $[(C_6H_5\cdot CH_2)_2Se]_2\cdot PtCl_4$, wird durch Platinchlorid aus der alkoholischen Lösung des Selenids als gelbes, amorphes, leicht zersetzliches Pulver gefällt.

Benzyldiselenid, $(C_6H_5\cdot CH_2)Se_2$ (87). Aus Benzylchlorid und rohem Natriumdiselenid erhalten. Krystallisirt aus heissem Alkohol in geruchlosen, strohgelben Schuppen, die sich am Sonnenlicht roth färben. Schmelzp. 90°. In Aether schwerer, in Alkohol leichter löslich, als das Monoselenid.

Bei längerem Digeriren des Diselenids mit überschüssigem Methyljodid entsteht neben Benzyljodid und Trimethylseleninjodid das Benzyldimethylselenintrijodid: $(C_6H_5\cdot CH_2)_2Se_2 + 5CH_3J = C_6H_5\cdot CH_2J + (CH_3)_3SeJ + C_6H_5\cdot CH_2\cdot (CH_3)_2SeJ_3$. Dasselbe bildet, aus heissem Alkohol krystallisirt, schwere, schwarze, metallisch glänzende Nadeln von widrigem Geruch. Schmelzp. 65°.

Das Platindoppelsalz des Benzyldimethylselenins, $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot (CH_3)_2SeCl)_2\cdot PtCl_4$, bildet gelbe, mikroskopische, quadratische Blättchen.

Benzylselenige Säure, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot SeO_2H$ (87). Produkt der Oxydation von Benzyldiselenid durch starke Salpetersäure. Schöne, flache Prismen von schwachem Geruch, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmelzp. 85°. Die Verbindung reagirt stark sauer und treibt Kohlensäure aus deren Salzen aus.

Salze. Ammoniak-, Natrium- und Bariumsalz sind sehr leicht löslich. Das Bleisalz ist ein unlösliches Pulver. Das Silbersalz wird als käsiger Niederschlag erhalten, der aus sehr viel heissem Wasser in haarfeinen, verfilzten Nadeln krystallisirt.

Benzylamine. Von den Aminbasen des Benzyls wurde zuerst das Tribenzylamin 1856 von CANNIZZARO durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid dargestellt (65). Später wies derselbe nach, dass bei dieser Reaction alle drei Aminbasen: Benzylamin, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2$, Dibenzylamin, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2NH$, und Tribenzylamin, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3N$, entstehen (106). Die Ammoniumbase bildet sich nicht auf diese Weise und ist, wenigstens im freien Zustande, überhaupt nicht bekannt. Wenn das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzylchlorid einwirkt, so entsteht verhältnissmässig viel Benzylamin, während beim Erhitzen im Wasserbad wesentlich Tribenzylamin neben wechselnden Mengen von Dibenzylamin und nur sehr wenig Benzylamin gebildet wird.

Die Methoden zur Trennung der gleichzeitig entstandenen drei Basen (107, 108, 82) benutzen die verschiedene Löslichkeit ihrer salzsauren Salze in Wasser oder in Alkohol. Das salzsaure Tribenzylamin ist in beiden Lösungsmitteln weitaus am schwersten, das Benzylaminsalz am leichtesten löslich.

Benzylamin, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2$. Zuerst 1862 von MENDIUS (109) durch Behandlung von Benzonitril in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure dargestellt. Das aus Benzonitril darstellbare Thiobenzamid liefert bei derselben Behandlung ebenfalls Benzylamin (110). Ausserdem entsteht die Base, wie oben angegeben, bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid, ferner bei der Zersetzung des Cyansäurebenzyläthers durch Kaliumhydroxyd (106), beim Erhitzen von Benzylacetamid mit alkoholischer Kalilauge (111), sowie bei der trocknen Destillation des Cyansäurebenzylesters und Versetzen des zum Theil erstarrenden Destillats (Benzylamin und benzylcarbaminsaures Benzylamin) mit Salzsäure (128). Für die praktische Gewinnung eignen sich besonders die drei letzten Methoden (82, 111, 128). Das Benzylamin ist eine bei 185° siedende, stark alkalische Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·990. Es ist mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, wird aber durch Natronlauge aus seiner wässrigen Lösung abgeschieden. Es zieht aus der Luft rasch Kohlensäure an.

Salze. Salzsaures Benzylamin krystallisirt aus Alkohol in sehr schönen, grossen quadratischen Tafeln, die bei 240° schmelzen und in Wasser sehr leicht löslich sind.

Platindoppelsalz, $(C_7H_7\cdot NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. In heissem Wasser ziemlich leicht löslicher und daraus in schönen, orangefarbenen Tafeln krystallisirender Niederschlag.

Golddoppelsalz. Leicht lösliche, goldgelbe Nadeln.

Ein Quecksilberdoppelsalz scheidet sich aus alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und salzsaurem Salz in Nadeln aus.

Bromwasserstoffsaures B. Sehr leicht löslich, in Blättern krystallisirend, aus alkoholischer Lösung durch Aether krystallinisch fällbar.

Schwefelsaures B. Leicht lösliche, derbe, durchsichtige Krystalle.

Kohlensaures B. Krystallinisch.

Cyanbenzylamin, $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2)_2(CN)_2$ (82), scheidet sich allmählich aus, wenn Cyangas in eine kalt gehaltene Benzylaminlösung geleitet wird. Farblose, glänzende Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 140°. Durch Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung wird das Salz, $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2)_2(CN)_2\cdot 2HCl$, in seideglänzenden Nadeln ausgeschieden. Es ist löslich in Alkohol und in Wasser. Mit Platinchlorid liefert es ein krystallinisches Doppelsalz.

Substitutionsprodukte. p-Chlorbenzylamin, $C_6H_4\overset{4}{Cl}\cdot\overset{1}{CH_2}\cdot NH_2$ (112, 23). Aus

dem p-Chlorbenzylbromid durch Ammoniak gewonnen. Farblose Flüssigkeit. Das salzsaure Salz bildet leicht lösliche, kleine Nadeln, die bei 239—244° schmelzen (23). Sein Platindoppelsalz krystallisirt in mikroskopischen Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (112). Das bromwasserstoffsaure Salz schmilzt bei 225—230°, das in Tafeln krystallisirende kohlensaure Salz bei 114—115° (23).

o-Brombenzylamin, $C_6H_4\overset{2}{Br}\cdot\overset{1}{C}H_2\cdot NH_2$ (36). Oelartige Flüssigkeit. Das salzsaure Salz schmilzt bei 208° und liefert eine in orangegelben Nadeln krystallisirende, schwer lösliche Platinverbindung. Das kohlensaure Salz bildet in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, die bei 95° schmelzen.

p-Jodbenzylamin, $C_6H_4\overset{4}{J}\cdot\overset{1}{C}H_2\cdot NH_2$ (39), flüssig. Salzsaures Salz: Bei 240° schmelzende, leicht lösliche Nadeln. Kohlensaures Salz: Krystallinisch, bei 113° schmelzend.

Dibenzylamin, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2NH$, kann aus den Produkten der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid isolirt werden (106, 82). Es entsteht aus dem salzsauren Tribenzylamin neben Benzylchlorid beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas bei 250°, neben Benzaldehyd beim Erhitzen des Tribenzylamins mit Wasser und Brom oder Jod (108).

Farbloses, dickflüssiges Oel vom spec. Gew. 1·033, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. Nahe über 300° destillirt es z. Th. unverändert, zerfällt aber, namentlich bei langsamer Destillation, grösstentheils in Toluol, Stilben, Dibenzyl, Lophin, Ammoniak und zwei nicht flüchtige Basen (113).

Durch dieselben Reactionen, durch welche das Dibenzylamin aus dem Tribenzylamin entsteht, lässt es sich, wenn auch schwieriger, in Benzylamin überführen (108). Umgekehrt wird aus Benzylamin durch Benzylchlorid leicht Dibenzylamin und aus diesem Tribenzylamin gebildet.

Salze (108). Salzsaures Dibenzylamin. Flache Prismen oder Blätter. Schmelzpunkt 256°. Platindoppelsalz: Orangefarbene, concentrisch vereinigte Nadeln, in heissem Wasser und Weingeist leicht löslich.

Bromwasserstoffsaures Salz. Grosse, perlmutterglänzende Blätter. Schmp. 266°. Jodwasserstoffsaures Salz. Lange, flache Prismen. Schmp. 224°. Salpetersaures Salz. Schwerer löslich als die anderen Salze, durch Salpetersäure aus den concentrirten Lösungen fällbar. Flache Prismen oder Nadeln. Schmp. 186°.

Nitrosodibenzylamin, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot NO$ (114), durch Kochen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Tribenzylamin mit $\frac{1}{4}$ Vol. rother Salpetersäure dargestellt; $(C_6H_5\cdot CH_2)_3N + NO_3H = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\ NO + C_6H_5\cdot CHO$. Das allmählich krystallinisch erstarrende Produkt wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol oder Aether krystallisirt. Farblose, quadratische Tafeln. Schmp. 52°. Nicht basisch. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure entsteht Dibenzylamin: $(C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot NO + 3H_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2NH + NH_3 + H_2O$. Ebenso wird beim Erhitzen der Verbindung in Salzsäuregas oder bei Einwirkung von Salzsäure auf ihre alkoholische oder ätherische Lösung salzsaures Dibenzylamin erzeugt.

Substitutionsprodukte. Durch Erhitzen von rohem Monochlorbenzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhielt BERLIN (112) ausser salzsaurem Trichlortribenzylamin die Salze von angeblich vier verschiedenen Modificationen von Dichlordibenzylamin. $(C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2\cdot NH$. Aus reinem p-Chlorbenzylchlorid erhält man nur das Di-p-Chlordibenzylamin, $(C_6H_4\overset{4}{Cl}\cdot\overset{1}{C}H_2)_2\cdot NH$ (23) (BERLIN's α-Modification). Es bildet Krystalle, die bei 29° schmelzen. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Weingeist in schwer löslichen Blättchen. Es schmilzt bei 288—289°. Platindoppelsalz: In kaltem Wasser und Alkohol fast unlösliche, hellgelbe Schuppen. Das schwer lösliche bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt in Nadeln, die bei 283—290° schmelzen.

Di-o-Bromdibenzylamin, $(C_6H_4\overset{2}{Br}\cdot\overset{1}{C}H_2)_2NH$ (36), Rhombische Krystalle. Schmelz-

punkt 36°. Das salzsaure Salz bildet in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Nadeln, die bei 166° schmelzen. Sein Platindoppelsalz ist ein gelber, kaum krystallinischer Niederschlag.

Di-p- (?) Bromdibenzylamin (114). In unreinem Zustande durch Einwirkung von Brom auf Nitrosodibenzylamin erhalten.

Di-p-Joddibenzylamin, $(C_6H_4\overset{4}{J}\cdot\overset{1}{C}H_2)_2NH$ (39). Aus p-Jodbenzylbromid durch Ammoniak neben Tri-p-Jodtribenzylamin erhalten und von letzterem vermöge seiner grösseren Löslichkeit in heissem Alkohol trennbar. Bei 76° schmelzende Nadeln. Das salzsaure Salz ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Seine Platinverbindung ist hellgelb, krystallinisch, fast unlöslich.

Di-p-Nitrodibenzylamin, $[C_6H_4(\overset{4}{N}O_2)\overset{1}{C}H_2]_2\cdot NH$ (28), entsteht beim Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid mit wässrigem Ammoniak auf 100° (neben Trinitrotribenzylamin, welches beim Behandeln des Produktes mit heisser, verdünnter Salzsäure ungelöst bleibt). Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelblichen Blättern. Schmp. 93°. Das salzsaure Salz bildet glänzende, gelbliche Säulen, bei 212° schmelzend, in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich. Sein Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen, hellgelben Nadeln.

Aus der Mutterlauge des salzsauren Salzes wurde das leicht lösliche, in Warzen krystallisirende Salz eines zweiten Dinitrodibenzylamins erhalten. Die daraus abgeschiedene freie Base schmolz erst über 100°.

Di-p-Amidodibenzylamin $[C_6H_4(\overset{4}{N}H_2)\overset{1}{C}H_2]_2NH$ (28). Durch Reduction der vorigen Verbindung mit Zinn und Salzsäure erhalten. Atlasglänzende Nadeln, in der Wärme sowohl in Wasser wie in Alkohol und Aether löslich. Schmp. 106°. Unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Das salzsaure Salz, $[C_6H_4(NH_2)CH_2]_2NH\cdot 3HCl$, bildet glänzende Blättchen, in Wasser leicht, in Salzsäure schwerer, in Alkohol und Aether nicht löslich. Sein Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, rothgelben, spiessigen Nadeln. Das salpetersaure und das schwefelsaure Salz bilden atlasglänzende, leicht lösliche Nadeln.

Tribenzylamin, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3N$, Hauptprodukt der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid bei 100° (65). Grosse Blätter oder derbere monokline Tafeln (115). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Schmp. 91·3°. Nur in kleineren Mengen z. Th. unverändert destillirbar. Wesentlich zersetzt sich die Base bei der Destillation unter Bildung derselben Produkte, die aus dem Dibenzylamin entstehen (113). Aus den halogenwasserstoffsauren Salzen entsteht bei der trocknen Destillation wenig Toluol; im harzigen Rückstand ist Lophin enthalten (114). Ueber die Umwandlung in Dibenzylamin s. d.

Die Salze, welche meistens sehr gut krystalliren (108), sind von PANEBIANCO krystallographisch untersucht worden (115). Salzsaures Salz. Hexagonal. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Platindoppelsalz. Kleine, orangerothe, monokline Prismen. Bromwasserstoffsaures Salz. Bei 208° schmelzende Prismen (114). Das Tribromid, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3N\cdot HBr\cdot Br_2$ (108), entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung des Tribenzylamins als gelber, amorpher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in Benzaldehyd, Dibenzylamin und Bromwasserstoff zerfällt. Jodwasserstoffsaures Salz. Bei 178° schmelzende Prismen. Salpetersaures Salz. Rhombische Krystalle, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Bei 120° unter Zersetzung schmelzend (115). Bei 220—240° liefert es als Zersetzungsprodukte Toluol, Nitrotoluol, Benzaldehyd und Dibenzylamin (114). Schwefelsaures Salz. Monokline Krystalle, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether; bei 106—107° unter beginnender Zersetzung schmelzend. Tribenzylamin-Alaun, $Al_2[(C_7H_7)_3N]_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ (115). Regulär. Löslich in Wasser, nicht in Alkohol. Schmilzt bei 110° im Krystallwasser und zersetzt sich schon bei 120°.

Substitutionsprodukte: Tri-p-Chlortribenzylamin, $(C_6H_4\overset{4}{Cl}\cdot\overset{1}{C}H_2)_3N$ (112, 23). Krystallisirt aus Alkohol in schönen rhombischen Prismen. Schmp. 78.5° (23). Das salzsaure

Salz ($2H_2O$) ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, woraus es in grossen, bei 196° schmelzenden Rhomboëdern krystallisirt.

Tri-o-Bromtribenzylamin, $(C_6H_4\overset{2}{Br}\cdot\overset{1}{C}H_2)_3N$ (36). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Ligroin. Schmp. 122°.

Tri-p-Bromtribenzylamin, $(C_6H_4\overset{4}{Br}\cdot\overset{1}{C}H_2)_3N$ (61). Hauptprodukt der Einwirkung von Ammoniak auf p-Brombenzylbromid. Nadeln oder Prismen. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Schmp. 78—79°. Das bromwasserstoffsaure Salz bildet kleine Schuppen, die bei etwa 270° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, kaum löslich selbst in siedendem Alkohol, aber leicht löslich in Aether.

Tri-p-Jodtribenzylamin, $(C_6H_4\overset{4}{J}\cdot\overset{1}{C}H_2)_3N$ (39), krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, fast unlöslich in heissem Alkohol, löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es verbindet sich nicht mit Salzsäure. Mit Platinchlorid aber giebt die ätherische Lösung der Base die Platinverbindung, $[(C_6H_4J\cdot CH_2)_3N\cdot HCl]_2PtCl_4$, welche gelbe, in Wasser und Alkohol fast unlösliche Nadeln bildet.

Tri-p-Nitrotribenzylamin, $(C_6H_4(\overset{4}{N}O_2)\cdot\overset{1}{C}H_2)_3N$ (28). Durch Einwirkung von Ammoniak auf p-Nitrobenzylchlorid, sowie durch Erhitzen von Dinitrobenzylamin mit alkoholischer Nitrobenzylchloridlösung dargestellt. Es krystallisirt aus heissem Eisessig in Nadeln, die sich nicht in Wasser und Aether, nur sehr wenig in heissem Alkohol lösen und bei 163° unter Entwicklung eines angenehmen Geruches schmelzen. Die Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.

Tri-p-Amidotribenzylamin, $(C_6H_4(\overset{4}{N}H_2)\cdot\overset{1}{C}H_2)_3N$ (28), entsteht aus der vorigen Verbindung durch nicht zu lange fortgesetzte Einwirkung von Zinn und Salzsäure. (Bei zu langer Einwirkung tritt Spaltung in Amidobenzylamin und p-Toluidin ein). Diamantglänzende Oktaeder, löslich in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, anscheinend unzersetzt destillirbar, aber mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Schmp. 136°. Das salzsaure Salz bildet gelbe Krystallnadeln, in Wasser, Salzsäure und Alkohol äusserst leicht löslich. Es giebt ein gelbes, amorphes Platindoppelsalz.

Tetrabenzylammoniumchlorid, $(C_6H_5\cdot CH_2)_4NCl$ (?). Bei der Destillation von Di- oder Tribenzylamin, bei welcher Toluol, Dibenzyl und Stilben übergehen, bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand, aus dessen alkoholischem Auszug nach Zusatz von Salzsäure ein in concentrisch gruppirten, quadratischen Säulen krystallisirendes, bei 230° schmelzendes Salz erhalten wurde. Dieses Salz scheint das Chlorid der nicht bekannten Benzylammoniumbase zu sein (113).

Gemischte Benzylamine entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Benzyl- oder Dibenzylamin, sowie durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Alkylamine, resp. Aniline:

Diäthylbenzylamin $(C_7H_7)(C_2H_5)_2N$. Das jodwasserstoffsaure Salz bildet sich neben demjenigen des Benzyläthylamins und Benzyltriäthylammoniumjodid beim Erhitzen von Benzylamin mit Aethyljodid auf 130° (116). Die Base wurde auch aus Benzylchlorid und Diäthylamin bei 100° gewonnen (117). Sie ist ein farbloses Oel. Siedep. 211—212° (corrig.).

Triäthylbenzylammoniumchlorid, $(C_7H_7)(C_2H_5)_3NCl$ (116). Durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Triäthylamin auf 100° dargestellt. Leicht lösliche krystallinische Masse. Bei der trockenen Destillation spaltet sich die Verbindung glatt in Benzylchlorid und Triäthylamin.

Das Jodid, $(C_7H_7)(C_2H_5)_3NJ$ (116, 117), hat man einerseits aus dem Chlorid durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Silberoxyd, andererseits aus Diäthylbenzylamin und Aethyljodid dargestellt, um nach genauer Vergleichung der nach diesen verschiedenen Methoden gewonnenen Substanzen aus ihrer Identität oder Verschiedenheit auf die Gleichwerthigkeit oder

Ungleichwerthigkeit der fünf Stickstoffverbindungen zu schliessen. LADENBURG (116, 118) fand, dass das aus Benzylchlorid und Triäthylamin gewonnene Jodid verschieden sei von dem aus Diäthylbenzylamin und Aethyljodid dargestellten, sich aber leicht in dieses letztere umwandle. Nur das erstere Jodid zerfiel beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Benzyljodid und jodwasserstoffsaures Triäthylamin. v. MEYER (117, 119) wollte hingegen die Identität beider Jodide erweisen. Mit alkoholischer Jodlösung bildet das Jodid ein Perjodid, $(C_7H_7)(C_2H_5)_3NJ_3$, welches in schwarzblauen, metallisch glänzenden, bei 87° schmelzenden, monoklinen Prismen krystallisirt und in seinen Eigenschaften nicht von der Darstellungsweise des Jodids beeinflusst wird. Ebenso erhält man aus dem Jodid von dieser oder jener Bereitung ein anscheinend nicht verschiedenes pikrinsaures Salz, welches aus heissem Wasser in hübschen gelben, unter 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt (116).

Glyoxalinbenzylchlorid, $C_3H_3N_2(C_7H_7)\cdot C_7H_7Cl$ (120), wurde durch Kochen von Glyoxalin mit Benzylchlorid erhalten: $C_3H_3N\cdot NH + 2C_7H_7Cl = HCl + C_3H_3N_2(C_7H_7)\cdot C_7H_7Cl$.

Sein Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{17}N_2Cl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser, aus heissem Wasser in schönen, perlmutterglänzenden, gelben Blättchen krystallisirend.

Benzylanilin (Phenylbenzylamin), $(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)NH$, entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. Anilin auf 160° (121). Es wurde auch aus dem Thiobenzanilid, $C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure oder mit Natriumamalgam erhalten (122). Die Base krystallisirt aus heissem Weingeist in vierseitigen Prismen. Schmp. 33°. Siedep. über 310°.

Den Salzen wird durch Wasser ein Theil der Säure entzogen. Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättchen, die bei 197° schmelzen. Sein Platindoppelsalz bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche, gelbrothe Blättchen (122).

Eine Cadmiumverbindung, $C_{13}H_{13}NCdCl_2$, krystallisirt aus heissem Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln.

Oxalsaures Salz. Bei 155° schmelzende Blättchen (121).

p-Nitrobenzylanilin, $C_6H_4(\overset{4}{N}O_2).\overset{1}{C}H_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (28), entsteht beim Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid mit Anilin. Sein salzsaures Salz lässt sich vermöge seiner Schwerlöslichkeit von demjenigen des Anilins leicht trennen. Die durch Natronlauge daraus abgeschiedene Base krystallisirt aus heissem Alkohol in goldgelben Nadeln. Schmp. 68°. Das salzsaure Salz krystallisirt aus heisser Salzsäure in Blättchen, die durch Wasser zersetzt werden. Sein Platindoppelsalz bildet in Wasser lösliche, braune, glänzende Blättchen.

p-Amidobenzylanilin, $C_6H_4(\overset{4}{N}H_2)\cdot\overset{1}{C}H_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (28). Durch kurze Einwirkung von Schwefelammonium bei 100° aus der vorigen Verbindung entstehend, wird durch Natronlauge aus seinem salzsauren Salz in seideglänzenden Schuppen ausgeschieden, die sich an der Luft röthen. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Schmp. 88°.

Dimethylphenylbenzylammoniumhydroxyd, $(CH_3)_2\cdot(C_6H_5)(C_7H_7)NOH$ (123). Das Chlorid dieser Base entsteht durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Benzylchlorid in der Kälte. Es krystallisirt in leicht löslichen Tafeln, die bei 110° schmelzen. Bei der trockenen Destillation zerfällt es in Benzylchlorid und Dimethylanilin. Findet die Zersetzung des Chlorids im geschlossenen Rohr unter Druck bei 220—230° statt, so entstehen durch molekulare Umlagerung die Salze verschiedener tertiärer Basen, anscheinend hauptsächlich von $(C_6H_5\cdot CH_2C_6H_4)(CH_3)_2N$ oder von $(CH_3\cdot C_6H_4)(C_6H_5\cdot CH_2)(CH_3)N$.

Das Chlorid wird weder von Alkalien noch von Silberoxyd angegriffen, durch schwefelsaures Silber aber leicht in das schwefelsaure Salz übergeführt, aus welchem durch Barytlösung die freie Base gewonnen wird. Ihre Lösung

hinterlässt im Vacuum eine syrupdicke, stark alkalische Masse, die sich bei der trockenen Destillation glatt in Benzylalkohol und Dimethylanilin spaltet.

Diphenylbenzylamin, $(C_6H_5)_2(C_6H_5\cdot CH_2)N$ (122). Aus Thiobenzodiphenylamid, $C_6H_5\cdot CS\cdot N(C_6H_5)_2$, durch Behandlung mit Zink und Salzsäure erhalten. Lange Nadeln, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol. Schmelzpunkt 87° (95°) (124). Es besitzt keine basischen Eigenschaften. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Arsensäure auf 100° entsteht das salzsaure Salz einer neuen Base. Dasselbe bildet nach der Reinigung ein broncefarbenes, mikrokrystallinisches Pulver und findet als grüner Farbstoff Verwendung (»Viridin« oder »Alkaligrün«) (125).

Aethyldibenzylamin, $(C_2H_5)(C_7H_7)_2N$ (108), durch Erhitzen von Benzylamin mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° dargestellt. Flüssig.

Diäthyldibenzyljodid, $(C_2H_5)_2(C_7H_7)_2NJ$ (117), entsteht schon bei mittlerer Temperatur aus Diäthylbenzylamin und Benzyljodid. Schwer löslich in kaltem Wasser. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in schön diamantglänzenden Spiessen. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure destillirt entwickelt es Benzyljodid. Die freie Ammoniumbase wurde nicht dargestellt.

Ein Dibenzyltoluidin, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2NC_6H_4\cdot CH_3$, ist durch Erhitzen von 2 Mol. Benzylchlorid mit 1 Mol. Toluidin auf 100° dargestellt. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in sehr feinen Nadeln, die in kaltem nur wenig löslich sind, sich am Licht gelblich färben und bei 55° schmelzen.

Das salzsaure Salz und seine krystallisirbare Platinverbindung werden durch Wasser zersetzt.

Dibenzylchrysoïdin (Dibenzyl-Diamidoazobenzol), $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_3(NH\cdot C_7H_7)_2$ (126), entsteht aus Benzylchlorid und Chrysoïdin bei 100°.

Methyltribenzylammoniumhydroxyd, $(CH_3)(C_7H_7)_3N\cdot OH$.

Das methylschwefelsaure Salz dieser im freien Zustande nicht dargestellten Base entsteht beim Erhitzen von Tribenzylamin mit Methylsulfat und Benzol auf 100°. Es krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen oder Blättchen (84).

Das Platindoppelsalz der Base ist ein hellgelber, höchst schwer löslicher Niederschlag.

Aethyltribenzylammoniumjodid, $(C_2H_5)(C_7H_7)_3NJ$ (127). Durch Erhitzen von Tribenzylamin mit Aethyljodid erhalten. In Alkohol lösliche, bei 190° schmelzende Krystalle. Mit Silberoxyd liefert es nicht die freie Ammoniumbase, sondern zerfällt wieder in Tribenzylamin und Aethyljodid.

Benzylacetamid, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_3O$, wird durch anhaltendes Kochen von Benzylamin mit Eisessig (82) oder zweckmässiger durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Acetamid (111) gewonnen. Es krystallisirt aus Aether oder Petroleumäther in farblosen Blättchen, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, ziemlich schwer in Petroleumäther. Schmelzpunkt 57°. Siedep. 300°. Wässrige Alkalien oder Säuren greifen es nicht an; mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es in Essigsäure und Benzylamin, für dessen Darstellung sich dieser Weg vielleicht empfiehlt.

Ein Nitrobenzylacetamid erhält man durch Nitrirung des Benzylacetamids und Ausschütteln der neutralisirten Flüssigkeit mit Aether (82). Gelbe, zerfliessliche Nadeln oder Blätter.

Dibenzyloxamid, $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH)_2\cdot C_2O_2$ (82), entsteht beim Kochen von Benzylamin mit Oxalsäureester oder von Cyanbenzylamin mit Salzsäure. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heissem Alkohol, woraus es in atlasglänzenden Schuppen krystallisirt. Schmp. 216°.

Benzylcarbaminsaures Benzylamin, $(C_7H_7)NH \cdot CO_2 \cdot NH_3(C_7H_7)$ (128), bildet sich neben Kohlensäure und Benzylamin bei der trocknen Destillation der Phenylamidoessigsäure. Nachdem das Benzylamin aus dem erstarrenden Destillat durch Aether entfernt ist, wird das Salz aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten, die bei 99° schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser und verflüchtigt sich beim Eindampfen. Alkalien scheiden Benzylamin aus. Auf Zusatz von Salzsäure wird Kohlensäure entwickelt, worauf die Lösung ausschliesslich salzsaures Benzylamin enthält.

Benzylharnstoff, $(C_6H_5 \cdot CH_2)HN \cdot CO \cdot NH_2$, bildet sich neben Dibenzylharnstoff, wenn Benzylchlorid mit cyansaurem Kalium oder mit Harnstoff und Alkohol längere Zeit erhitzt wird (129), ferner bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylcarbonylamin (81), bei kurzem Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Benzylamin und cyansaurem Kalium (130) und beim Kochen von Benzylcyanamid mit Salzsäure (82). Lange Nadeln. Schmp. 144°. Fast unlöslich in kaltem, löslicher in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Mit Salzsäure und Platinchlorid entsteht ein unlöslicher Niederschlag. Bei 200° zerfällt der Benzylharnstoff in Ammoniak und symmetrischen Dibenzylharnstoff (129).

Symmetrischer Dibenzylharnstoff, $(C_6H_5 \cdot CH_2)HN \cdot CO \cdot NH(CH_2 \cdot C_6H_5)$, entsteht aus Benzylchlorid und cyansaurem Kalium neben der vorigen Verbindung (129), ist ein Produkt der Zersetzung derselben durch Hitze (129), bildet sich neben Kohlensäure beim Erhitzen von Benzylcarbonylamin mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 100° (81), neben Benzaldehyd beim Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 100° (131) und durch Entschwefeln des entsprechenden Dibenzylsulfoharnstoffs (81). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus letzterem in schönen Nadeln krystallisirend. Schmp. 167°. Mit Salzsäure und mit Salpetersäure konnten keine festen Verbindungen erhalten werden; auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid aber entsteht eine schwer lösliche Platinverbindung.

Unsymmetrischer Dibenzylharnstoff, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH_2$ (130), wurde durch Erhitzen einer concentrirten Lösung von salzsaurem Dibenzylamin mit cyansaurem Kalium dargestellt. Er krystallisirt aus absolutem Alkohol in derben, harten Prismen, wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol. Schmp. 124—125°.

Phenylbenzylharnstoff, $(C_6H_5 \cdot CH_2)HN \cdot CO \cdot NH(C_6H_5)$ (81), aus Benzylcarbonylamin und Anilin schon bei gewöhnlicher Temperatur entstehend, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 168° schmelzen.

Benzylcyanamid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CN$ (82), entsteht neben salzsaurem Benzylamin beim Einleiten von trocknem Chlorcyan in eine abgekühlte ätherische Lösung von Benzylamin. Es krystallisirt aus Aether in durchsichtigen Platten, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 33°. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es Benzylharnstoff. Beim Aufbewahren verwandelt es sich allmählich, beim Erwärmen rasch in das polymere

Tribenzylmelamin (Tribenzylcyanuramid), $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CN)_3$ (82), welches aus Alkohol in Blättern krystallisirt und viel höher schmilzt, als das Benzylcyanamid.

Das salzsaure Tribenzylmelamin, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CN)_3 \cdot 2HCl$, krystallisirt in Nadeln, die sich schwer in Wasser, leichter in Salzsäure und in Alkohol lösen.

Dibenzylcyanamid, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CN$ (108), wurde durch Einleiten von

Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Dibenzylamin erhalten. Grosse, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blätter. Schmp. 53—54°.

Dibenzylguanidin, $NH\cdot C(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$ (82), bildet sich beim Kochen von Benzylcyanamid mit salzsaurem Benzylamin in alkoholischer Lösung, sowie beim Einleiten von Chlorcyan in trockenes Benzylamin. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättern oder Platten, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und bei 100° schmelzen.

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Schmp. 176°. Es bildet ein krystallisirbares Platindoppelsalz.

Benzylsulfoharnstoff, $(C_6H_5\cdot CH_2)HN\cdot CS\cdot NH_2$ (130). Durch Einwirkung von salzsaurem Benzylamin auf Sulfoharnstoff erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser, aus absolutem Alkohol gut krystallisirbar. Schmp. 101°.

Symmetrischer Dibenzylsulfoharnstoff, $(C_6H_5\cdot CH_2)HN\cdot CS\cdot NH(CH_2\cdot C_6H_5)$ (82), wird gewonnen durch Digeriren von Benzylamin und Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung. Grosse, glänzende, vierseitige Tafeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 114°. Die Verbindung liefert, in alkoholischer Lösung durch Quecksilberoxyd entschwefelt, den symmetrischen Dibenzylharnstoff.

Unsymmetrischer Dibenzylsulfoharnstoff, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot NH_2$ (130). Aus salzsaurem Dibenzylamin und Rhodankalium gewonnen. Lange, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln. Schmp. 156—157°.

Benzylselenharnstoff, $(C_6H_5\cdot CH_2)HN\cdot CSe\cdot NH_2$ (132), entsteht bei Einwirkung von salzsaurem Benzylamin auf Selencyankalium in kalter, alkoholischer Lösung. In Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle, die bei 70° unter Zersetzung schmelzen.

Auch die Lösungen zersetzen sich sehr leicht unter Abscheidung von Selen. Concentrirte Salzsäure spaltet die Verbindung glatt in Selen, Blausäure und Benzylamin.

Unsymmetrischer Dibenzylselenharnstoff, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CSe\cdot NH_2$ (132), wird auf demselben Wege aus salzsaurem Dibenzylamin und Selencyankalium erhalten. Dünne Prismen oder Nadeln, die bei 150° sich zersetzen. In Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich. Durch concentrirte Salzsäure wird die Verbindung in Selen, Blausäure und Dibenzylamin gespalten.

Benzylphosphin, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot PH_2$ (133). Man erhält diese dem Benzylamin entsprechende Verbindung, indem man Benzylchlorid (oder Benzalchlorid, $C_6H_5\cdot CHCl_2$, oder das Trichlorid, $C_6H_5\cdot CCl_3$, somit auch das Rohprodukt der heissen Chlorirung von Toluol) mit Jodphosphonium und Zinkoxyd stundenlang auf 160° erhitzt: $2C_7H_7Cl + 2PH_4J + ZnO = 2(C_7H_7)PH_2\cdot HJ + ZnCl_2 + H_2O$. Bei der Destillation des Produkts mit Wasserdämpfen geht das Benzylphosphin über, während das gleichzeitig entstandene Dibenzylphosphin neben anderen Substanzen zurückbleibt.

Das Benzylphosphin ist eine im Wasserstoffstrom bei 180° destillirende Flüssigkeit, die sich an der Luft unter heftiger Selbsterhitzung und Bildung dicker, weisser Nebel oxydirt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Jodwasserstoffsaures Benzylphosphin entsteht als weisse Fällung beim Mischen des Phosphins mit rauchender Jodwasserstoffsäure. In der heissen Säure löst es sich und krystallisirt daraus in schönen Tafeln.

Das salzsaure und das bromwasserstoffsaure Salz konnten nicht krystallisirt erhalten werden.
Die Platinverbindung des ersteren ist ein gelber, unlöslicher Niederschlag.

Dibenzylphosphin, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2PH$ (133), entsteht neben dem Benzylphosphin nach der Gleichung: $2C_7H_7Cl + PH_4J + ZnO = (C_7H_7)_2PH \cdot HJ + ZnCl_2 + H_2O$.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf erstarrt, namentlich auf Zusatz von festem Aetzkali, allmählich zu einem Krystallbrei, der durch Auspressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen ist. Lange, geruch- und geschmacklose Nadeln, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Schmp. 205°. In höherer Temperatur verflüchtigt sich die Verbindung unter theilweiser Zersetzung. Sie zeigt keine basischen Eigenschaften, löst sich nicht in Säuren und wird selbst in der Wärme an der Luft durchaus nicht oxydirt.

Triäthylbenzylphosphoniumchlorid (134), bildet sich beim Erhitzen von Benzalchlorid mit Triäthylphosphin und Weingeist auf 120—130°:

$$3(C_2H_5)_3P + C_6H_5 \cdot CHCl_2 + H_2O = (C_2H_5)_3P \cdot HCl + (C_2H_5)_3PO + (C_2H_5)_3(C_6H_5 \cdot CH_2)PCl,$$

farblose Krystallmasse.

Die freie Phosphoniumbase wurde nur in Form einer stark alkalischen Lösung erhalten.
Das Jodid krystallisirt gut, ist aber sehr zerfliesslich.
Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Blättchen.

OSCAR JACOBSEN.

Bernsteinsäure.*) Die Theorie lässt die Existenz von zwei isomeren, zweibasischen Säuren von der Zusammensetzung $C_2H_4(COOH)_2$ voraussehen, denen

*) 1) KOPP, Geschichte der Chemie, Bd. 4, pag. 361. 2) GMELIN, Handbuch der organ. Chemie, Bd. 5, pag. 252. 3) KÖHNKE, das., pag. 253. 4) WALZ, Jahresber. 1860, pag. 263. 5) BRUNNER u. BRANDENBURG, Ber. 9, pag. 982. 6) HEINTZ, Jahresber. 1849, pag. 558. 7) v. GORUP-BESANEZ, Ann. 98, pag. 28. 8) Vergl. GMELIN-KRAUT, Handb. d. Ch., Suppl. 2, pag. 822. 9) CHEVREUL, BROMEIS, STHAMER, RADCLIFF, RONALDS, SACC, ARPPE, GMELIN-KRAUT, Handb. d. Ch., Bd. 5, pag. 253; Suppl. 2, pag. 823. 10) HELDT, Ann. 63, pag. 40. 11) SCHORLEMMER, Ann. 147, pag. 214. 12) PHIPSON, GMELIN-KRAUT, Handb. d. Ch., Suppl. 2, pag. 823. 13) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 138, pag. 76. 14) FRIEDEL u. MACHUCA, Ann. 120, pag. 283. 15) SIMPSON, Ann. 118, pag. 373; 121, pag. 153; GEUTHER, Ann. 120, pag. 268. 16) ERLENMEYER u. MÜHLHÄUSER, Ann. 145, pag. 365; SIMPSON, das., pag. 373. 17) v. RICHTER, Zeitschrift f. Ch. 1868, pag. 449. 18) STEINER, Ber. 7, pag. 184. 19) SCHMITT, Ann. 114, pag. 106; DESSAIGNES, Ann. 115, pag. 120. 20) SCHMIDT, Jahresber. 1847—1848, pag. 466; PASTEUR, Ann. 105, pag. 264. 21) PASTEUR, Jahresber. 1862, pag. 477. 22) DESSAIGNES, Ann. 70, pag. 102. 23) LIEBIG, Ann. 70, pag. 104, 363. 24) KOHL, Jahresb. 1855, pag. 466; 25) BOURGOIN, Jahresber. 1874, pag. 592. 26) Ders., Bull. soc. chim. 29, pag. 243. 27) FRANCHIMONT, Ber. 7, pag. 216. 28) SEEKAMP, Ann. 133, pag. 253. 29) KOLBE u. KOCH, Ann. 119, pag. 173. 30) BERTHELOT, Ann. 147, pag. 376. 31) KEKULÉ, Ann. 131, pag. 84. 32) BOURGOIN, Jahresb. 1867, pag. 385. 33) BUCHNER, Ann. 78, pag. 207. 34) BÉCHAMP, Jahresber. 1870, pag. 632. 35) DÖPPING, Ann. 47, pag. 253; FEHLING, Ann. 49, pag. 154. 36) FEHLING, Ann. 49, pag. 195. 37) EGHIS, Ber. 6, pag. 1177. 38) KOPP, Ann. 95, pag. 327. 39) FEHLING, Ann. 49, pag. 192. 40) HERRMANN, Ann. 211, pag. 306; REMSEN, Ber. 8, pag. 1408. 40a) HERRMANN, Ber. 16, pag. 1411. 41) DUISBERG, Ber. 16, pag. 133. 42) DUISBERG, Ann. 213, pag. 149; Ber. 15, pag. 1378. 43) DEMARÇAY, Jahresber. 1873, pag. 516. 44) CAHOURS, Ann. 47, pag. 297. 45) HEINTZ, Jahresber. 1859, pag. 280. 46) SILVA, Ann. 154, pag. 255. 47) GUARESCHI u. DEL-ZANNA, Ber. 12, pag. 1699. 48) TÜTTSCHEFF, Jahresber. 1860, pag. 406. 49) LOURENÇO, Ann. 115, pag. 361; v. RICHTER, Journ. f. pr. Ch. [2] 20, pag. 207. 50) LOURENÇO, Ann. 115, pag. 358. 51) WURTZ u. FRIEDEL, Jahresber. 1861, pag. 378. 52) WISLICENUS, Ann. 133 pag. 262. 53) D'ARCET, Ann. Chim. Phys. [2] 58, pag. 282. 54) GERHARDT u. CHIOZZA,

die Formeln $\begin{array}{l}CH_2COOH\\ |\\ CH_2COOH\end{array}$ und $\begin{array}{l}CH_3\\ CH(COOH)_2\end{array}$ zukommen. In der That sind zwei

Ann. 87, pag. 290. 55) ANSCHÜTZ, Ber. 10, pag. 326, 1883. 56) KRAUT, Ann. 137, pag. 254. 57) HEINTZ, POGG. Ann. 108, pag. 73. 58) MÖLLER, Journ. f. pr. Ch. [2] 22, pag. 194. 59) WREDEN, Ber. 3, pag. 96. 60) WISCHIN, Ann. 143, pag. 262. 61) A. SAYTZEFF, Ann. 171, pag. 258. 62) PERKIN u. DUPPA, Ann. 117, pag. 130; KEKULÉ, Ann. Suppl. 2, pag. 86. 63) FEHLING, Ann. 49, pag. 196. 64) MENSCHUTKIN, Ann. 162, pag. 181. 65) Ders., Ann. 162, pag. 173. 66) WALLACH u. RAMENSKI, Ber. 14, pag. 170. 66a) GERHARDT u. LAURENT. 67) TEUCHERT, Ann. 134, pag. 136. 68) MENSCHUTKIN, Ann. 162, pag. 174. 69) Ders., Ann. 182, pag. 90. 69a) GERHARDT. 70) ERLENMEYER, Zeitschr. f. Ch. 1869, pag. 174. 71) BUNGE, Ann. Suppl. 7, pag. 117. 72) MENSCHUTKIN, Ann. 162, pag. 165. 73) CH. A. BELL, Ber. 13, pag. 877. 74) BERNTHSEN, Ber. 13, pag. 1047. 75) DESSAIGNES, Ann. 82, pag. 234. 76) GERHARDT u. CHIOZZA, Jahresber. 1856, pag. 507. 77) KEKULÉ, Ann. 117, pag. 120. 78) CARIUS, Ann. 129, pag. 7. 79) KEKULÉ, Ann. 130, pag. 21, 30. 80) FITTIG u. DORN, Ann. 188, pag. 88. 81) ORLOWSKI, Ber. 9, pag. 1604. 82) KEKULÉ, Ann. Supp. 1, pag. 129. 82a) Ders., Ann. Suppl. 2, pag. 87. 83) FITTIG u. PETRI, Ann. 195, pag. 56. 84) ANSCHÜTZ, Ber. 10, pag. 1885. 85) PERKIN u. DUPPA, Ann. 117, pag. 130. 86) KEKULÉ, Ann. Suppl. 1, pag. 354. 87) ANSCHÜTZ, Ber. 10, pag. 1884. 88) OSSIPOFF, Ber. 12, pag. 2096. 89) ANSCHÜTZ, Ber. 12, pag. 2280. 90) FRANCHIMONT, Ber. 6, pag. 199. 91) KESELINSKY, Jahresber. 1877, pag. 706. 92) PICTET, Ber. 13, pag. 1669. 93) BOURGOIN, Compt. rend. 76, pag. 1267. 94) PLISSON, GMELIN-KRAUT, Handb., Bd. 5, pag. 356. 95) RITTHAUSEN, Jahresber. 1868, pag. 820; 1869, pag. 806; KREUSLER, das., pag. 808. 96) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. 159, pag. 325; 169, pag. 162. 97) SCHEIBLER, Jahresber. 1866, pag. 399. 98) DESSAIGNES, Ann. 83, pag. 83. 99) Ders., Compt. rend. 30, pag. 324; Jahresber. 1850, pag. 375, 414. 100) PASTEUR, Ann. 82, pag. 324. 101) GUARESCHI, Ber. 9, pag. 1436. 102) RITTHAUSEN, Jahresber. 1869, pag. 807. 103) SCHAAL, Ann. 157, pag. 24. 104) PIRIA, GMELIN-KRAUT, Handb. 5, pag. 363. 105) DESSAIGNES, Jahresber. 1850, pag. 414. 106) GRIMAUX, Ber. 8, pag. 545. 107) LIEBIG, Ann. 7, pag. 146. 107a) LIEBIG, Ann. 26, pag. 125, 161. 108) KOLBE, Ann. 121, pag. 232. 109) DESSAIGNES, Ann. 82, pag. 237. 110) DESSAIGNES u. CHAUTARD, GMELIN, Handb. 5, pag. 365. 111) PIRIA, das., pag. 365. 112) DESSAINGES, CHAUTARD, GMELIN, Handb., Bd. 5, pag. 366. 113) GRIESS, Ber. 12, pag. 2117. 114) FEHLING, Ann. 38, pag. 285; 49, pag. 203. 115) CARIUS, Ann. 129, pag. 9, 116) KÄMMERER u. CARIUS, Ann. 131, pag. 167. 117) CREDNER, Jahresber. 1870, pag. 733. 118) MESSEL, Ann. 157, pag. 15. 119) WESELSKY, Ber. 2, pag. 518. 120) WICHELHAUS, Jahresber. 1867, pag. 461. 121) ZÜBLIN, Ber. 12, pag. 1112. 122) v. RICHTER, Jahresber. 1868, pag. 519. 123) BYK, Jahresber. 1868, pag. 534; 1870, pag. 659. 124) KRESTOWNIKOFF, Ber. 10, pag. 410. 125) CONRAD u. BISCHOFF, Ann. 204, pag. 146. 126) BANDROWSKI. Ber. 10, pag. 838. 127) Ders., Ber. 12, pag. 2212. 128) Ders., Ber. 15, pag. 2694. 129) Ders., Ber. 15, pag. 2698. 130) Ders., Ber. 13, pag. 2340. 131) NÖLDECKE, Ann. 149, pag. 232. 132) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. 12, pag. 650; GAUTIER u. ETARD, Ber. 16, pag. 2527. 133) SOROKIN, Ber. 12, pag. 2096. 134) FUNARO, Ber. 14, pag. 2240. 135) URECH, Ber. 13, pag. 1692; 14, pag. 340. 136) ANSCHÜTZ, Ber. 12, pag. 2281. 137) A. SAYTZEFF, Ber. 13, pag. 1061. 138) EMMERT u. FRIEDRICH, Ber. 15, pag. 1851. 139) v. BEMMELEN, Jahresber. 1856, pag. 602; FUNARO u. DANASI, Jahresber. 1880, pag. 799. 140) SCHACHERL, Ber. 14, pag. 637. 141) ANSCHÜTZ u. BENNERT, Ber. 15, pag. 640. 142) HILL, Ber. 13, pag. 734. 143) OSSIPOFF, Ber. 13, pag. 2403. 144) W. H. PERKIN, Ber. 15, pag. 2362. 145) CLAUS, WAGNER u. TENNER, Ber. 15, pag. 1847. 146) CLAUS u. WAGNER, Ber. 15, pag. 1844. 147) CLAUS u. TENNER, Ber. 15, pag. 1849. 148) CLAUS u. HELPENSTEIN, Ber. 14, pag. 624; CLAUS u. TENNER, Ber. 15, pag. 1848; vergl. LEHRFELD, Ber. 14, pag. 1816. 149) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 15, pag. 1499. 150) CLAUS u. CALLIESS, Ber. 11, pag. 495. 151) In Betreff der optischen Eigenschaften des Asparagins und der Asparaginsäure sei auf eine Abhandlung von A. BECKER, Ber. 14, pag. 1028, verwiesen. 152) KÖRNER u. MENOZZI, Ber. 14, pag. 2239. 153) RÜDORFF, Ber. 12, pag. 252. 154) MIQUEL, Ber. 12, pag. 672. 155) E. SCHULZE, Ber. 15, pag. 2855, 156) GRIMAUX, Ber. 15, pag. 2364. 157) KAUDER, Ber. 16, pag. 2506. 158) MULDER u. HAMBURGER, Ber. 16, pag. 401.

solcher Säuren bekannt, die Bersteinsäure und die Isobernsteinsäure. Der Bernsteinsäure ist nach Bildung und Verhalten die erste der gegebenen Structurformeln zuzuschreiben, während der Isobernsteinsäure die zweite zuertheilt werden muss.

Die Bernsteinsäure (Aethylenbernsteinsäure, Succinylsäure), $CH_2(COOH) \cdot CH_2(COOH)$, wird bereits von AGRICOLA (1550) als flüchtiges Bernsteinsalz beschrieben; LEMERY (1675) erkannte ihre saure Natur (1), während erst BERZELIUS ihre Zusammensetzung kennen lehrte.

Sie findet sich im Bernstein und manchen anderen fossilen Pflanzenresten (2). Aber auch in lebenden Pflanzen wird sie angetroffen, so u. a. im Kraut von *Lactuca sativa* und *virosa* (3), im Saft von *Papaver somniferum* (4), in unreifen Trauben (5). In manchen thierischen Produkten ist ihr Vorkommen gleichfalls constatirt, so in Echinocockenbälgen (6), in der Thymusdrüse des Kalbes, der *Thyreoïdea*, der Milz des Rindes (7), im Harn mancher Thiere (8).

Bernsteinsäure erhält man vielfach als Oxydationsprodukt organischer Körper. Sie bildet sich z. B. wenn Fette oder höhere Fettsäuren, wie Talg, japanesisches und Bienenwachs, Wallrath, Stearin-, Sebacin- und Azelaïnsäure u. s. w. mit Salpetersäure (9) behandelt werden, bei der Oxydation von Buttersäure durch Brom (14), von Valeriansäure durch übermangansaures Kali (12), ferner bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Santonin (10), auf Hexyl- und Octylwasserstoff (11), auf Lävulinsäure (131), beim Schmelzen von arabischem Gummi und von Milchzucker mit Kali (13), bei der Oxydation von Diallyl mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat (133). Von anderen Bildungsweisen der Bernsteinsäure mögen die folgenden erwähnt werden:

Sie tritt bei der Alkoholgährung des Zuckers (20), beim Uebergang von Alkohol in Essigsäure unter dem Einfluss von *Micoderma aceti* (21) und verschiedenen anderen Gährungsprozessen sowie bei der Fäulniss von Fleisch auf (132). Sie entsteht ferner beim Behandeln von Aepfelsäure, (s. Bd. I, pag. 31), Fumarsäure (s. Bd. I, pag. 38), Maleïnsäure (s. Bd. I, pag. 41) und verschiedenen Bromsubstitutionsprodukten dieser Säuren mit Reductionsmitteln und bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Weinsäure (19). Auch ist ihre Bildung als Nebenprodukt bei der Darstellung der Malonsäure durch Einwirkung von Cyankalium auf Monochlor- oder Monobromessigester und Kochen der entstehenden Cyanide mit Kali nachgewiesen (27). Man erhält Bersteinsäure ausserdem beim Verseifen des Acetsuccinsäureesters (s. Bd. I, pag. 20), bei der Einwirkung von molekularem Silber auf Bromessigsäure, $CH_2BrCOOH$ (18), beim Behandeln der β-Cyanpropionsäure, $CH_2(CN)CH_2COOH$, mit Kali (17) und bei der Einwirkung von alkoholischem oder wässrigem Kali, Salpetersäure oder Salzsäure auf Aethylencyanür, $CH_2(CN) \cdot CH_2(CN)$ (15). Die zuletzt erwähnten synthetischen Entstehungsweisen sprechen u. a. ganz besonders für die Richtigkeit der für die Bernsteinsäure angenommenen Constitutionsformel $CH_2(COOH) \cdot CH_2COOH$. Doch darf nicht unerwähnt bleiben, dass man auch bei der Einwirkung von Kali auf das aus Aethylidenchlorid, CH_3CHCl_2, und Cyankalium entstehende Cyanid gewöhnliche Bernsteinsäure erhält (16).

In grösserer Menge entsteht Bernsteinsäure, wie DESSAIGNES zuerst beobachtete, bei der Gährung des äpfelsauren Calciums (22), und man kann sich dieses Prozesses zur Darstellung derselben bedienen.

Zu dem Behufe rührt man nach LIEBIG 1½ Kilo rohen äpfelsauren Kalk, wie man denselben aus dem ausgepressten Vogelbeersafte nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser erhält

(s. Bd. I, pag. 32), mit 5 Kilo Wasser an und setzt der Mischung 120 Grm. faulen mit Wasser zerriebenen Käse zu. Es tritt sehr bald Gährung ein, nach deren vollständiger Beendigung man den gebildeten körnig krystallinischen Absatz, welcher aus kohlensaurem und bernsteinsaurem Kalk besteht, abfiltrirt, mit kaltem Wasser mehrmals auswäscht und so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr bemerkbar ist. Man setzt sodann nochmals die gleiche Menge Schwefelsäure hinzu und erhitzt bis zur vollständigen Umsetzung zum Sieden. Die Flüssigkeit wird sodann vom ausgeschiedenen Gyps getrennt, bis zum Entstehen einer Krystallhaut eingedampft und mit Schwefelsäure solange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man verdünnt sodann mit Wasser, filtrirt und erhält durch Eindampfen des Filtrats zur Krystallisation die entstandene Bernsteinsäure, welche durch Umkrystallisation aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle vollständig gereinigt wird. Ausbeute: 3 Kilo äpfelsaurer Kalk geben 850—900 Grm. Bernsteinsäure. Auch durch Bierhefe kann die Gährung eingeleitet werden (23). — Nach KOHL soll man den äpfelsauren Kalk durch Auswaschen möglichst von Zucker befreien, da dessen Anwesenheit die Bildung von Milchsäure und secundären Produkten bewirke, 1 Kilo äpfelsauren Kalk mit 3 Kilo Wasser und 60 Grm. im höchsten Grad der Fäulniss begriffenem Käse versetzen und die Gährung bei einer zwischen 15 und 20° liegenden Temperatur vor sich gehen lassen (24).

Zu medicinischen Zwecken verwendet man die unreine, hellgelb gefärbte, noch brenzliche Oele (Bernsteinöl) enthaltende Säure, wie man sie durch trockne Destillation des Bernsteins und theilweise Reinigung des Produktes erhält.

Die Bernsteinsäure bildet monokline Blättchen oder Säulen. Sie schmilzt, rasch erhitzt, bei 180° und siedet bei 235° unter Zersetzung in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid; bereits weit unterhalb ihres Schmelzpunktes findet partiell diese Zersetzung und Sublimation statt. — In 100 Thln. Wasser lösen sich bei 0° 2·88 Thle., bei 14·5° 5·14 Thle., bei 48° 20·28 Thle. und bei 100° 120·86 Thle. Bernsteinsäure (25). 100 Thle. 90 proc. Alkohols lösen bei 15° 11·004 Thle., 100 Thle. absoluten Alkohols 6·98 Thle. und 100 Thle. Aether 1·249 Thle. Bernsteinsäure (26).

Die Bernsteinsäure geht unter Abspaltung von CO_2 in Propionsäure über, wenn man dieselbe mit Kalkhydrat erhitzt (29), wenn man bernsteinsaures Uranoxyd enthaltende Lösungen dem Sonnenlichte aussetzt (28), wenn man ihr Kalksalz unter Anwendung von Mikrocymakreide (Kreide von Sens, welche nach BÉCHAMP ein von ihm *Microzyma cretae* benanntes Ferment enthält) und etwas Fleisch vergähren lässt (34). Das Natriumsalz derselben liefert bei der durch Mandelkleienextract eingeleiteten Gährung Essigsäure, Buttersäure und Kohlensäure (33). Die meisten Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chromsäure, Chamäleon, sowie auch Chlor, ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure lassen Bernsteinsäure unverändert; ebenso sind viele Reductionsmittel, wie Zink, Zinn und Salzsäure, Natriumamalgam, ohne Einwirkung. Durch schmelzendes Kalihydrat wird sie in Essigsäure übergeführt (29), beim Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf 280° wird Butan, bei Anwendung geringerer Mengen des Reductionsmittels Buttersäure gebildet (30). Bei der Elektrolyse von bernsteinsaurem Natron in conc. wässriger Lösung zerfällt die Bernsteinsäure unter Bildung von Aethylen, Kohlensäure und Sauerstoff (31), wenig Acetylen und Spuren von Kohlenoxyd, wenn dem Salz bis zu einer bestimmten Menge freies Natronhydrat beigemengt ist. Ist dieses nicht der Fall oder ist mehr freies Alkali zugegen, so entsteht der Hauptsache nach Sauerstoff und Kohlenoxyd neben Kohlensäure. Die gleichen Produkte bilden sich auch bei der Elektrolyse der freien Säure (32).

Auf trockene Bernsteinsäure wirkt Brom kaum ein, bei Gegenwart von

Wasser entstehen Bromsubstitutionsprodukte (s. unten). Ueber Schnelligkeit der Substitution vergl. URECH, Ber. 13, pag. 1695.

Bernsteinsaure Salze (35). Als zweibasische Säure ist die Bernsteinsäure befähigt, saure und neutrale Salze zu bilden. Es seien erwähnt:

Saures bernsteinsaures Kalium, $C_2H_4COOK \cdot COOH + 2H_2O$. Sechsseitige, verwitternde Säulen. Bildet mit 1 Mol. Bernsteinsäure ein übersaures Salz.

Neutrales bernsteinsaures Kalium, $C_2H_4(COOK)_2$, krystallisirt mit $\frac{1}{2}H_2O$ in dünnen, rhombischen Tafeln oder mit $2H_2O$ in zerfliesslichen Krystallen.

Saures Natriumsalz, $C_2H_4COONaCOOH$. Mit $3H_2O$ rhombische Tafeln.

Neutrales Natriumsalz, $C_2H_4(COONa)_2 + 6H_2O$. Rhombische, tafelförmig verbreiterte Säulen.

Bernsteinsaures Ammoniak, $C_2H_4(COONH_4)_2$. Sechsseitige Prismen von schwach saurer Reaction. Geht beim Erhitzen zunächst unter Verlust von NH_3 in das saure Salz und sodann unter Wasserabgabe in Succinimid, $C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NH$, über.

Bernsteinsaures Baryum, $C_2H_4(COO)_2Ba$, fällt krystallinisch aus, wenn man eine Lösung von bernsteinsaurem Alkali mit Chlorbaryum versetzt. In Wasser sehr schwer, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich.

Saures bernsteinsaures Calcium, $(C_2H_4COOH \cdot COO)_2Ca + 2H_2O$.

Neutrales bernsteinsaures Calcium, $C_2H_4(COO)_2Ca$, krystallisirt mit $3H_2O$ nach einiger Zeit in Nadeln aus, wenn concentrirte Lösungen von Chlorcalcium und bernsteinsaurem Alkali gemischt werden. Kochend zusammengebracht erzeugen diese Lösungen sofort ein mit 1 Mol. Krystallwasser ausfallendes Salz. — Produkte bei der trocknen Destillation von bernsteinsaurem Kalk (134).

Das neutrale Magnesium-Salz ist in Wasser löslich, dagegen sind die neutralen Salze von Silber, Zink, Kupfer, Quecksilber (-oxydul und -oxyd) in Wasser schwer oder nicht löslich, sowie auch das neutrale und die basischen Bleisalze der Bernsteinsäure.

Für die analytische Erkennung der Bernsteinsäure sind unter diesen Salzen namentlich das neutrale Calcium- und das Baryumsalz wichtig, welche in Wasser schwer, in Weingeist unlöslich sind. Ferner erzeugt neutrales bernsteinsaures Alkali in den Lösungen von Thonerde- und Eisenoxydsalzen charakteristische Niederschläge von basischen, unlöslichen Salzen, während Eisenoxydul- und Manganoxydullösungen durch bernsteinsaures Alkali bei hinreichender Verdünnnng nicht gefällt werden.

Bernsteinsäure-Methylester, $C_2H_4(COOCH_3)_2$, entsteht beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Bernsteinsäure mit Salzsäuregas. — Schmp. 20°. Siedep. 198° (36).

Bernsteinsäure-Aethylester, $C_2H_4(COOC_2H_5)_2$, stellt man am besten durch zweistündiges Kochen von 20 Grm. Bernsteinsäure, 8 Grm. Alkohol und 1 Grm. concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler dar (37). Siedep. 217·7° (cor.), spec. Gew. 1·0475 bei 25·5°. Bildet mit Titanchlorid verschiedene Doppelverbindungen (43). Substitutionsgeschwindigkeit beim Behandeln mit Brom (135).

Succinylobernsteinsäureester, $C_{12}H_{16}O_6$. Produkt der Einwirkung der Alkalimetalle auf Bernsteinsäureester. Der Körper wurde von FEHLING (39) entdeckt. GEUTHER ertheilte ihm zuerst die oben gegebene Formel, welche durch die eingehenden Untersuchungen von HERMANN (40) bestätigt wurde.

Die Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters geschieht am besten in folgender Weise (40): 80 Grm. Natrium schmilzt man unter Petroleum auf dem Sandbade und bewirkt durch heftiges Umrühren eine Vertheilung des Metalls in feine Kügelchen, welche bei Vermeidung von Erschütterung während des Abkühlens erhalten bleiben. Das so vorbereitete Metall wird nach dem Abspülen mit Petroleumäther in kleinen Antheilen allmählich in 300 Grm. Bernsteinsäureester eingetragen. Ist der Bernsteinsäureester vollständig rein, so wirkt Natrium nicht auf denselben ein, wohl aber, wenn Spuren von Alkohol zugegen sind (41), und zwar geht die Reaction unter Wasserstoffentwicklung vor sich. Nachdem das Metall eingetragen, wird das Gefäss, in welchem man die Reaction vornimmt, durch ein Quecksilberventil abgesperrt.

Nach 5 bis 6 Wochen wird die erhaltene lockere, staubtrockene, schwach röthlich gefärbte Masse — die Natriumverbindung $C_{12}H_{14}O_6Na_2$ des Succinylobernsteinsäureesters — mit Hilfe eines feinen Siebes von den Partikeln des unangegriffenen Metalles getrennt, durch Ueberleiten von Kohlensäure oder Eintragen in verdünnte Schwefel- oder Salzsäure zersetzt und nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen durch Krystallisation aus Alkohol, nachheriges Waschen mit Wasser und abermaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Auch durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Ausfällen durch Kohlensäure und längeres Auswaschen mit Wasser kann der Succinylobernsteinsäureester rein erhalten werden.

Die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureesters entsteht wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$2C_2H_4(COOC_2H_5)_2 + 4Na = C_{12}H_{14}O_6Na_2 + 2NaOC_2H_5 + 4H.$$

Der Succinylobernsteinsäureester bildet sich auch nach DUISBERG (42, 41), wenn man den durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetessigester (s. Bd. I pag. 10) erhaltenen Monobromacetessigester mit alkoholischem Ammoniak oder Natrium in ätherischer Lösung behandelt. Was die Constitution des Succinylobernsteinsäureesters anbetrifft, so kommen nach den seitherigen Untersuchungen in erster Linie die beiden Formeln

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \dot{C}H\cdot CO \\ \dot{C}H_2\dot{C}H_2 \\ \dot{C}O\cdot \dot{C}H\cdot COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2CO\cdot CHCOOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2CO\ \dot{C}HCOOC_2H_5 \end{array}$$

in Betracht (40, 41). Die zweite sei den nachfolgenden Entwicklungen zu Grunde gelegt.

Der Succinylobernsteinsäureester krystallisirt aus ätherischer Lösung beim langsamen Verdunsten des Lösungmittels in grossen, gut ausgebildeten, hellgrünen triklinen Krystallen von vollkommener Spaltbarkeit. Er ist löslich in 62·5 Thln. absoluten Aethers bei 17° und in 55·8 Thln. bei 20°, ferner löslich in Ligroin, Benzol, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und concentrirter Schwefelsäure, dagegen unlöslich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Seine Lösungen in neutralen Mitteln zeigen intensiv hellblaue Fluorescenz; die alkoholische wird von Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt, welche Färbung bei Zugabe von sauren oder basischen Agentien wieder verschwindet. Schmp. 126—127°; spec. Gew. 1·4057 bei 18°, bez. auf Wasser von 4°. Wird selbst bei 140° von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Kali- und Natronlauge lösen ihn zu einer intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit, wogegen er in Ammoniak unlöslich ist. Lässt man überschüssiges Alkali enthaltende Lösungen längere Zeit bei Luftabschluss stehen, säuert sodann mit Schwefelsäure an und behandelt mit Brom, so erhält man Bromanil, $C_6Br_4O_2$, wahrscheinlich neben anderen Substitutionsprodukten des Chinons.

Die alkalischen Lösungen enthalten Metallsubstitutionsprodukte. Die Verbindung $\begin{array}{l} CH_2\cdot COCK\cdot COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2\cdot CO\dot{C}HCOOC_2H_5 \end{array}$ erhält man als weissen, die Verbindung $\begin{array}{l} CH_2COCK\cdot COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2CO\dot{C}K\cdot COOC_2H_5 \end{array}$ als orangefarbenen Niederschlag, wenn man alkoholische Kalilauge in geeigneter Menge zur ätherischen Lösung des Esters fügt. Natrium verhält sich dem Kalium analog. Versetzt man die wässrige Lösung der Alkaliverbindungen mit den Salzlösungen anderer Metalle, so werden diese an die Stelle der Alkalimetalle in den Ester eingeführt. So kann man z. B. eine Magnesiumverbindung $C_{12}H_{14}MgO_6 + 2H_2O$ als rothen Niederschlag erhalten.

Succinylobernsteinsäure-Monoäthylester, $C_6H_6O_2(COOC_2H_5)COOH$, und Succinylobernsteinsäure, $C_6H_6O_2(COOH)_2$.

Die Lösung des Succinylobernsteinsäureesters in Normalnatronlauge (unter Vermeidung eines

Ueberschusses) bleibt bei Luftabschluss stehen, bis sie sich zu trüben beginnt. Unzersetzter Succinylobernsteinsäureester wird durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden und durch Filtration entfernt. Essigsäure fällt sodann den Monoäthylester und nach Abtrennen des letzteren Schwefel- oder Salzsäure die Succinylobernsteinsäure.

Der Monoäthylester krystallisirt aus Aether in schwach gelb gefärbten Prismen. Seine Lösungen in neutralen Mitteln fluoresciren hellblau und werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Er löst sich in kohlensauren Alkalien. Bei 78° schmilzt er unter Kohlensäureverlust und geht in

Succinylopropionsäureäthylester, $\begin{array}{l}CH_2CO{\cdot}CHCOOC_2H_5\\ \dot{C}H_2CO{\cdot}\dot{C}H_2\end{array}$, über. Dieser ist eine nicht unzersetzt destillirbare, beim Stehen an der Luft sich zersetzende Flüssigkeit, deren Lösungen stark fluoresciren und durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt werden.

Die Succinylobernsteinsäure fällt in mikroskopischen Nadeln, deren alkoholische Lösungen durch Eisenchlorid violett gefärbt werden, und welche sich beim Verweilen unter Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung lösen. Dabei bildet sich wahrscheinlich Succinylopropionsäure, welche auch entsteht, wenn Succinylobernsteinsäureester mit überschüssigem Alkali unter Luftabschluss verseift wird. Wird die Succinylobernsteinsäure zwischen Uhrgläsern sublimirt, so erhält man neben einem kohligen Rückstand

Chinontetrahydrür, $C_6H_8O_2$. Krystallisirt aus Wasser bei langsamer Verdunstung in flachen Prismen, welche bei 75° schmelzen. Sublimirt bereits unter 100°. Seine mit Alkali versetzten Lösungen bräunen sich an der Luft. Bei der Einwirkung von Brom liefert es Bromanil, $C_6Br_4O_2$.

Oben wurde erwähnt, dass überschüssiges Alkali auf Succinylobernsteinsäure bei Abschluss der Luft unter Bildung von Succinylopropionsäure einwirkt. Daneben entsteht ein mit dem erwähnten Chinontetrahydrür isomerer Körper, welcher aus Wasser in rhombischen Prismen von der Formel $C_6H_8O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt, sein Krystallwasser bei 110° vollständig verliert und dann bei 170° unter Zersetzung schmilzt.

Alle im Vorstehenden beschriebenen Verseifungsprodukte des Succinylobernsteinsäureesters reduciren ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre alkalischen Lösungen bräunen sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff. Die Lösungen der carboxylhaltigen zeigen hellblaue Fluorescenz und werden durch Eisenchlorid charakteristisch gefärbt.

Diese Eigenschaften theilt eine Säure von der Formel $C_8H_{10}O_6$, welche unter den Zersetzungsprodukten mit überschüssigem Alkali aufgefunden worden, nicht. Dieselbe krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 139° und bildet krystallinische Salze. — $C_8H_8BaO_6 + 2H_2O$.

Chinonhydrodicarbonsäureester, $\begin{array}{l}CH{\cdot}CO{\cdot}CHCOOC_2H_5\\ \ddot{C}H{\cdot}CO{\cdot}\dot{C}HCOOC_2H_5\end{array}$, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Succinylobernsteinsäureester. Rhombische Tafeln oder Prismen oder platte Nadeln von grünlichgelber Farbe und hellblauer Fluorescenz. Schmp. 133—133·5°. 1 Thl. löst sich in 63·5 Thln. absoluten Aethers. Löslich auch in Ligroin, Benzol, Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen zeigen hellblaue Fluorescenz, die alkoholische wird von Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Löst sich in Alkalien und bildet Metallsubstitutionsprodukte wie der Succinylobernsteinsäureester. Durch Verseifen mit Alkali bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftabschluss erhält man aus dem Chinonhydrodicarbonsäureester

Chinonhydrodicarbonsäure-Monoäthylester, $C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)COOH$. — Nadeln oder Prismen vom Schmp. 184°, gut krystallisirende Salze bildend — und

Chinonhydrodicarbonsäure, $\frac{CHCOCHCOOH}{CHCOCHCOOH}$. Wird aus ihren Salzen durch stärkere Säuren als grünlichweisser Niederschlag gefällt, welcher sich in der Flüssigkeit bald in ein krystallinisches Pulver von der Formel $C_8H_6O_6 + 2H_2O$ verwandelt. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich, schwer löslich in Alkohol und in Aether. Krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen mit blauem Flächenschiller. Die wässrige Lösung fluorescirt smaragdgrün, die alkoholische und die ätherische hellblau. Eisenchlorid färbt die Lösungen rein blau. Die Säure schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung. Schmelzendes Kalihydrat wirkt unter Bildung von kleinen Mengen Hydrochinon auf die Säure ein. In grösserer Menge, wenn auch immerhin in nicht sehr glatter Weise, bildet sich das letztere bei der trockenen Destillation ($C_8H_6O_6 = \underset{\text{Hydrochinon}}{(C_6H_6O_2} + 2CO_2)$. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in Nitranilsäure übergeführt.

Salze der Chinonhydrodicarbonsäure. Die Chinonhydrodicarbonsäure bildet neutrale, saure und basische Salze. Dieselben sind in Alkohol unlöslich. Die wässrigen Lösungen zeigen schwach smaragdgrüne Fluorescenz und werden durch geringe Mengen Eisenchlorid blauviolett, durch grössere rein blau gefärbt.

Neutrales Kaliumsalz, $C_6H_4O_2(COOK)_2$. Strohgelbe Nadeln.

Neutrales Natriumsalz, $C_6H_4O_2(COONa)_2 + 2H_2O$. Hellbräunlich gefärbte, platte Prismen. Fällt aus Lösungen, welche eine höhere Temperatur als 50° besitzen, krystallwasserfrei.

Neutrales Ammoniumsalz. Hellbraune, dicke Prismen.

Die Salze der alkalischen Erden werden durch Zusatz ihrer neutralen Lösungen zur Lösung des Kaliumsalzes in krystallinischem Zustand ausgeschieden.

Neutrales Calciumsalz, $C_8H_4CaO_6 + 5H_2O$. Gelb gefärbte Nadeln.

Neutrales Baryumsalz, $C_8H_4BaO_6$. Charakteristische, atlasglänzende, platte Nädelchen mit einem schwachen Stich ins Grünliche, welche beim Pressen das Aussehen von Schuppen annehmen. Selbst in siedendem Wasser schwer löslich.

Neutrales Silbersalz, $C_8H_4Ag_2O_6$. Kryptokrystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag von grünlich gelber Farbe. Verändert sich am Licht nicht.

Die sauren Salze entstehen auf Zusatz von Essigsäure zu den nicht allzu verdünnten Lösungen der neutralen Salze als krystallinische Niederschläge und zersetzen sich, wenn man sie aus Wasser umzukrystallisiren versucht.

Saures Kaliumsalz, $C_6H_4O_2(COOH)COOK$. Krystallinischer, lebhaft gelber Niederschlag mit einem Stich ins Grünliche. Aus stark verdünnten Lösungen fällt es in kleinen, glänzenden Prismen.

Saures Natriumsalz, $C_6H_4O_2(COOH)COONa + 2H_2O$. Fällt aus verdünnten Lösungen in gelben, glänzenden, prismatischen Krystallindividuen.

Saures Calciumsalz, $(C_8H_5O_6)_2Ca + 5H_2O$. Hellbräunliche, gekrümmte Nadeln.

Saures Baryumsalz. Langgestreckte, gelblichgrün gefärbte Nadeln.

Die neutralen Salze der Alkalimetalle lösen sich in Alkalilaugen zu grün fluorescirenden Flüssigkeiten, welche auf Zusatz concentrirter Alkalilauge allmählich prachtvoll ausgebildete Krystalle der basischen Salze fallen lassen, welche nur in der concentrirten Mutterlauge unter Luftabschluss beständig sind. Das Natriumsalz, $C_8H_4Na_2O_6 + 2NaOH + 10H_2O$, bildet anscheinend rhombische, flächenreiche, durchsichtige Krystalle, die im durchfallenden Licht grünlichgelb, im reflektirten dagegen hellblau erscheinen.

Die Chinonhydrodicarbonsäure und ihre beschriebenen Derivate zeigen nur geringe Beständigkeit gegen oxydirende Einflüsse. Die mit Alkalihydrat oder

-carbonat im Ueberschuss versetzten Lösungen bräunen sich schnell an der Luft. Sie reduciren ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Perchlorbernsteinsäureester, $C_2Cl_4O_4(C_2Cl_5)_2$(44).

Aethylbernsteinsäure, $C_2H_4(COOC_2H_5)COOH$ (45).

Bernsteinsäure-Isopropylester, $C_2H_4(COOC_3H_7)_2$. Siedep. 228° (46).

Bernsteinsäure-Amylester, $C_2H_4(COOC_5H_{11})_2$. Siedep. 289·9° (cor.) bei 728 Millim. Druck (47).

Bernsteinsäure-Cetylester, $C_2H_4(COOC_{16}H_{33})_2$. Schmp. 58° (48).

Bernsteinsäure-Aethylenester, $C_2H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{COO\diagdown}{COO\diagup}}C_2H_4$ (49).

Oxyäthylbernsteinsäure, $C_2H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_4OH}{COOH}}$ (50).

Succinylglycerin *(Succinin)*, $C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)$. Durch Erhitzen von Glycerin mit Bernsteinsäure auf 200° erhalten. Syrup (139).

Aethylbernsteinsäure-Milchsäureester, $C_2H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{CO-OC_2H_4COOC_2H_5}}$. Aus α-Chlorpropionsäureester und äthylbernsteinsaurem Kalium. Siedep. 280° (51).

Succinylodimilchsäureester, $C_4H_4O_2\cdot(OC_2H_4COOC_2H_5)_2$. Aus Succinylchlorid und Milchsäureäthylester (52). Siedep. 300—304°. Aus bernsteinsaurem Kalium und α-Chlorpropionsäureester (51).

Bernsteinsäureanhydrid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO\diagdown}{CH_2-CO\diagup}O$, bildet sich beim Erhitzen der Bernsteinsäure (53) für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorsäureanhydrid, Phosphorsuperchlorid (54), Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid (55), sowie bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf bernsteinsaures Natrium (54) oder Bernsteinsäureester (56), von Succinylchlorid auf essigsaures Natrium (57) und auf Oxalsäure (136). Am besten destillirt man zu seiner Darstellung gleiche Mol. Bernsteinsäure und Succinylchlorid, welches für diesen Zweck nicht vollständig gereinigt zu werden braucht (55, 58). — Nadeln. Schmp. 119·6, Siedepunkt 250°. In Aether wenig löslich. Lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren, vereinigt sich jedoch bei längerem Behandeln damit zu Aethylbernsteinsäure. Durch die Einwirkung des Wassers wird es in Bernsteinsäure übergeführt. Brom wirkt bei 140° unter Bildung von Dibrombernsteinsäureanhydrid, $C_4H_2Br_2O_3$, auf den Körper ein (59).

Succinylchlorid, $C_4H_4O_2\cdot Cl_2$, wird durch Einwirkung der nöthigen Menge Phosphorsuperchlorid auf Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid erhalten (54). Siedep. 190°, spec. Gew. 1·39; erstarrt bei 0° zu Krystallen. Bildet mit Wasser Bernsteinsäure, mit Alkohol Bernsteinsäureester. Succinylchlorid geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in γ-Butyrolacton (61) (137), beim Behandeln mit Zinkäthyl in Diäthylbutyrolacton (60) (138) über (s. d. Art. Lactone). Bei der Einwirkung von Brom entsteht ein bei 218—220° nicht unzersetzt siedendes bibromirtes Succinylchlorid, $C_4H_2Br_2O_2Cl_2$, welches sich auch bei der Einwirkung von Brom auf Fumarylchlorid bildet (62). Erhitzt man Succinylchlorid mit Chlorphosphor auf 230°, so entsteht ein Körper von der Zusammensetzung C_4Cl_6O, welcher durch längere Einwirkung von conc. Schwefelsäure in der Hitze in ein bei 119·5° schmelzendes Säureanhydrid $C_4Cl_2O_3$ verwandelt wird (157).

Succinamid, $C_4H_4O_2(NH_2)_2$, entsteht bei der Einwirkung von wein-

geistigem oder wässrigem Ammoniak auf Bernsteinsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur (63), sowie beim Behandeln von Succinimid mit alkoholischem Ammoniak (64). Nadeln, in 220 Thln. Wasser von 19°, in 9 Thln. siedendem löslich, in absolutem Alkohol und in Aether fast unlöslich. Geht beim Erhitzen in Succinimid über und bildet, mit Quecksilberoxyd behandelt, eine Verbindung $C_4H_4O_2(NH)_2Hg + 1\frac{1}{2}H_2O$ (65).

Dimethylsuccinamid, $C_4H_4O_2(NHCH_3)_2$. Schmp. 175° (66).

Succinaminsäure, $\begin{matrix} CH_2CONH_2 \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$. Beim schwachen Erwärmen von Succinimid mit der äquivalenten Menge von Barythydrat (67), sowie beim Erhitzen desselben Körpers mit Bleioxyd (67), Kalkhydrat oder Ammoniak (68) bilden sich die entsprechenden Salze dieser Säure. Die Succinaminsäure kann in grossen Krystallen erhalten werden, welche in Wasser leicht, weniger in verdünntem Alkohol, nicht in absolutem Alkohol und in Aether löslich sind. Die Säure sowohl als auch ihre Salze zersetzen sich leicht beim Kochen mit Wasser unter Bildung bernsteinsaurer Salze (67).

Succinaminsaures Baryum, $(C_2H_4CONH_2COO)_2Ba$. Nadeln, in Wasser leicht, weniger in verdünntem Alkohol, nicht in absolutem Alkohol und in Aether löslich (67).

Succinaminsaures Calcium, $(C_4H_6O_3N)_2Ca$ — Magnesiumsalz, $(C_4H_6O_3N)_2Mg + 6H_2O$ — Zinksalz, $(C_4H_6O_3N)_2Zn$ — Cadmiumsalz, $(C_4H_6O_3N)_2Cd + H_2O$ (67) — Bleisalz, $(C_4H_6O_3N)_2Pb$ (68) — Kupfersalz, $(C_4H_6O_3N)_2Cu$ — Mangansalz, $(C_4H_6O_3N)_2Mn + 5H_2O$ — Silbersalz, $C_4H_6O_3NAg$ (67).

Bibromsuccinaminsaures Ammoniak, $C_2H_2Br_2\begin{matrix} CONH_2 \\ COONH_4 \end{matrix}$ (146).

Aethylsuccinaminsaures Baryum, $\left(\begin{matrix} CH_2CONHC_2H_5 \\ | \\ CH_2COO \end{matrix}\right)_2 Ba$ (69).

Succinimid, $\begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix} \!\!>\! NH$, entsteht beim Erwärmen von Bernsteinsäureanhydrid in Ammoniakgas (53), sowie beim Erhitzen von bernsteinsaurem Ammoniak resp. Succinamid (63). Am leichtesten erhält man es durch rasche Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak. — Krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln oder Oktaedern, welche an der Luft verwittern, sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol und in Aether lösen, bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und bei 125—126° schmelzen (70). Krystallisirt wasserfrei in Rhombenoktaedern aus trockenem Aceton (71). Siedep. 287—288° (72). Kann in Succinamid und Succinaminsäure (s. d.) übergeführt werden. Liefert bei der Einwirkung von Brom neben Bromfumarimid (s. Bd. I., pag. 40) und einem bei 105—120° schmelzenden Körper Dibromsuccinimid (Schmp. 225°) (91), bei der Destillation über Zinkstaub Pyrrol (73) und bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid u. a. ein bei 145—148° schmelzendes Chlorid (74). Der Imidwasserstoff kann durch Quecksilber, Silber, verschiedene Säure- und Alkoholradikale, sowie durch Jod ersetzt werden.

Succinimidquecksilber, $(C_4H_4O_2N)_2Hg$, entsteht beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Succinimid mit Quecksilberoxyd in der Wärme (75), krystallisirt in feinen Prismen und ist sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich. Vereinigt sich in concentrirter wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid zu $(C_4H_4O_2N)_2Hg + HgCl_2$, einer in glänzenden Krystallflittern ausfallenden Verbindung (72), sowie mit Quecksilbercyanid zu $(C_4H_4O_2N)_2Hg + Hg(CN)_2$ (Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich) (69). — Succinimidsilber, $C_4H_4O_2NAg$ (69a), bildet sich beim Zusammenbringen von Succinimid mit salpetersaurem Silber

in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Ammoniak. Verfilzte Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, verpufft beim Erwärmen. — $C_4H_4O_2NAg + \frac{1}{2}H_2O$ (66a, 67) entsteht beim Lösen des vorigen Salzes in Wasser bei Gegenwart von Ammoniak, sowie bei der Einwirkung von Barytwasser auf eine wässrige Lösung von Succinimid und salpetersaurem Silber. Vortheilhafter gewinnt man die Verbindung durch Einwirkung von Silberoxyd auf Succinimid (71) in Gegenwart von Wasser. Kleine, glänzende Krystalle, welche in kaltem Wasser und in Alkohol wenig löslich sind, bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und beim Erhitzen nicht verpuffen (67, 72). Die Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Verdunsten eine in Säulen krystallisirende Verbindung, $C_4H_4O_2NAg + NH_3$. Durch Jodäthyl wird Succinimid zurückgebildet, während Jod in trockener Aceton- oder Aetherlösung unter Bildung von

Jodsuccinimid, $C_4H_4O_2NJ$, einwirkt (71). Dieses krystallisirt in farblosen, quadratischen Prismen, welche leicht in Wasser und Aceton, etwas weniger in Alkohol, wenig in Aether löslich sind und beim Kochen mit Silberoxyd in wässriger Lösung Succinimidsilber liefern.

Bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Succinimidsilber in ätherischer Lösung entsteht

Trisuccinamid, $(C_4H_4O_2)_3N_2$. Krystallisirt aus Aether in kleinen, bei 83° schmelzenden Krystallen und wird von Wasser unter Abscheidung von Succinimid zersetzt (76).

Methylsuccinimid, $C_4H_4O_2 \cdot NCH_3$, entsteht bei der Destillation von bernsteinsaurem Methylamin. Schmp. 66·5°. Siedep. 234° (69).

Aethylsuccinimid, $C_4H_4O_2 \cdot NC_2H_5$, bildet sich wie die vorige Verbindung aus bernsteinsaurem Aethylamin. Schmp. 26°. Siedep. 234°. Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Aethylpyrol (73).

Monochlorbernsteinsäure, $C_2H_3Cl(COOH)_2$. Man erhitzt Fumarsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig 12—14 Stunden im Wasserbade. Schmp. 151·5—152°. Leicht in Wasser und heissem Eisessig, schwerer in kaltem Eisessig, sehr schwer in Chloroform löslich (141).

Monochlorbernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CHClCO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix} \!\!>\! O$, bildet sich aus Maleïnsäureanhydrid und Chlorwasserstoff (144) und wird vortheilhaft durch Erhitzen von Monochlorbernsteinsäure mit Acetylchlorid im Wasserbade dargestellt. Das Reactionsprodukt wird unter vermindertem Druck destillirt. Siedep. 130 bis 131° bei 14—15 Millim. Quecksilberdruck. Schmp. 40—41°. Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck in Maleïnsäureanhydrid über (141).

Monobrombernsteinsäure, $\begin{matrix} CHBrCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und viel Wasser (77, 78), sowie bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Aepfelsäure, Weinsäure und Traubensäure (79). Um sie darzustellen, erhitzt man Fumarsäure mit einem grossen Ueberschuss einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoffsäure in Wasser (82, 80) oder Eisessig (141) auf 100°, oder man behandelt Bernsteinsäureester (1 Mol.) mit Brom (2 Mol.) bei 130—140° (140). Im letzteren Falle entstehen Bromäthyl, Monobrom- und Dibrombernsteinsäure, und zwar erhält man aus 174 Grm. Bernsteinsäureester und 320 Grm. Brom 85 Grm. Monobrom- und 80 Grm. Dibrombernsteinsäure.

Die Monobrombernsteinsäure ist leicht löslich selbst in kaltem Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, bei 160° schmelzenden Krystallen. Von siedendem Wasser wird sie in Fumarsäure (80), von Silberoxyd in Aepfelsäure (77),

von Schwefelkalium in Thioäpfelsäure (78) übergeführt. Natriumamalgam reducirt sie zu Bernsteinsäure.

Monobrombernsteinsäureäthylester, $C_2H_3Br(COOC_2H_5)_2$, eine nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, liefert bei der Behandlung mit Cyankalium ein nach Zwiebeln riechendes flüssiges Cyanid, $C_2H_3(CN)(COOC_2H_5)_2$, welches bei der Einwirkung alkoholischen Kalis in die Säure $C_2H_3(COOH)_3$ übergeht (81).

Monobrombernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CHBr\cdot CO \\ \dot{C}H_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$, bildet sich beim Erhitzen von Monobrombernsteinsäure mit Acetychlorid. Man destillirt unter vermindertem Druck und erhält das Anhydrid als eine bei 11 Millm. Quecksilberdruck bei 137° siedende Flüssigkeit. Schmp. 30—31°. Geht mit Wasser in die Säure über und zersetzt sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck in Maleïnsäureanhydrid und Bromwasserstoff (141).

Dibrombernsteinsäure, $\begin{matrix} CHBrCOOH \\ \dot{C}HBrCOOH \end{matrix}$, entsteht neben anderen gebromten Säuren beim Behandeln der Bernsteinsäure mit Brom und Wasser (77), beim Bromiren des Bernsteinsäureesters (s. Monobrombernsteinsäure), wenn das Produkt der Einwirkung von Brom auf Succinylchlorid mit Wasser behandelt wird (85), neben Bromfumarsäure bei der Reaction von Bromwasserstoff auf Brommaleïnsäure oder deren Anhydrid, neben Isodibrombernsteinsäure bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bromfumarsäure bei 100° (83, 84), beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Brom (142).

Um sie darzustellen erhitzt man 10 Thle. Fumarsäure mit 14 Thln. Brom und 10 Thln. Wasser zehn Minuten im Wasserbade und reinigt die gebildete Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser (82, 83).

Die Dibrombernsteinsäure bildet in Wasser schwer lösliche, schöne, glänzende Krystalle, welche beim Erhitzen im Capillarrohr bis 200° unverändert bleiben, bei Erhöhung der Temperatur verknistern und sich schlieslich unter Bromwasserstoffabgabe verflüchtigen. Mit Wasser längere Zeit gekocht liefert sie Brommaleïnsäure (83). Beim Kochen der wässrigen Lösung des Bariumsalzes der Dibrombernsteinsäure entsteht Brommaleïnsäure (86), bei gleicherBehandlung des Silbersalzes oder Kalksalzes Weinsäure (85, 86), und des Natriumsalzes Bromäpfelsäure (86). Mit Essigsäureanhydrid anf 120—130° erhitzt, liefert Dibrombernsteinsäure Brommaleïnsäureanhydrid (87), bei der Einwirkung alkoholischen Kalis Acetylendicarbonsäure (s. unten) und bei der Reduction in saurer Lösung Fumarsäure (143). Behandelt man Dibrombernsteinsäure mit alkoholischem Ammoniak, so wird das Brom durch Amid ersetzt (s. unten); lässt man Natriumäthylat auf das Natriumsalz derselben in alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht äthoxylbrombernsteinsaures Natrium, $\begin{matrix} CHBrCOONa \\ \dot{C}H(OC_2H_5)COONa \end{matrix}$ (158).

Salze der Dibrombernsteinsäure (86). Die Salze zersetzen sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen.

Dibrombernsteinsaures Natrium, $C_4H_2Br_2O_4Na_2 + 4H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen.

Ammoniaksalz, $C_4H_2Br_2O_4(NH_4)_2$. Grosse, durchsichtige Krystalle.

Kalksalz, $C_4H_2Br_2O_4Ca + 2H_2O$.

Silbersalz, $C_4H_2Br_2O_4Ag_2$. Weisser Niederschlag.

Dibrombernsteinsäuremethylester, $C_2H_2Br_2(COOCH_3)_2$. Schmelzpunkt 61·5—62° (88, 89).

Methyldibrombernsteinsäure, $C_2H_2Br_2(COOCH_3)COOH$. Würfelähnliche Krystalle, welche sich bei 245° zersetzen. — $C_2H_2Br_2(COOCH_3)COONa + 4H_2O$ (146).

Dibrombernsteinsäureäthylester, $C_2H_2Br_2(COOC_2H_5)_2$. Schmelzpunkt 58° (86, 89). Liefert bei der successiven Behandlung mit Cyankalium und Kalihydrat Bernsteinsäure (150). Bildet bei der Einwirkung von Zink zinkhaltige Verbindungen, welche sehr leicht in Fumarsäure, resp. deren Ester übergehen (145).

Aethyldibrombernsteinsäure, $C_2H_2Br_2(COOC_2H_5)\cdot COOH$. Schmp. 275°. — $C_2H_2Br_2(COOC_2H_5)COOK + 1\frac{1}{2}H_2O$ — $C_2H_2Br_2(COOC_2H_5)COONa + 2H_2O$ — $C_2H_2Br_2(COOC_2H_5)COOAg$ (146).

Dibrombernsteinsäuremethyläthylester, $C_2H_2Br_2(COOCH_3)COOC_2H_5$. Schmp. 62·5° (146).

Dibrombernsteinsäureanhydrid, $C_4H_2Br_2O_3$, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäureanhydrid bei 140° (59).

Dibromsuccinylchlorid und Dibromsuccinimid s. unter Succinylchlorid und Succinimid.

Isodibrombernsteinsäure, $\begin{matrix} CBr_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$, bildet sich neben Fumarsäure (83) bei der Einwirkung von Brom auf Maleïnsäure (82a), neben Dibrombernsteinsäure bei der Behandlung von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser (90, 93) und bei der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Bromfumarsäure bei 100° (83, 84). Man stellt sie vortheilhaft durch Zersetzen ihres Anhydrides (s. unten) mit Wasser dar (92). Die Isodibrombernsteinsäure schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser. Kocht man das Baryumsalz der Isodibrombernsteinsäure (82a) oder diese Säure selbst mit Wasser, so liefert sie Bromfumarsäure (82a, 83). Natriumamalgam führt sie in Bernsteinsäure (92), alkoholisches Kali in Acetylendicarbonsäure (s. unten) über. Bei der Zersetzung ihres Baryumsalzes mit Silberoxyd entsteht Brenztraubensäure.

Isodibrombernsteinsäuremethylester und Isodibrombernsteinsäureäthylester sind nicht unzersetzt destillirende Oele (92).

Isodibrombernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CBr_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}\!\!>\!O$. Reines Maleïnsäureanhydrid wird mit der berechneten Menge Brom und trocknem Chloroform zwei Stunden auf 100° erhitzt. Man erhält das Anhydrid nach dem Verdunsten des Chloroforms als Oel, welches bei niederer Temperatur zu Krystallen erstarrt, die bei etwa 32° schmelzen. Es zieht mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an und zersetzt sich damit zu Isodibrombernsteinsäure. Zerfällt wenig über 100° erhitzt in Bromwasserstoff und Brommaleïnsäureanhydrid (92).

Tribrombernsteinsäure, $C_2HBr_3(COOH)_2$. Brommaleïnsäure (10 Thle.) wird mit Brom (10 Thle.) und Wasser (6 Thle.) bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und die dickflüssige, noch freies Brom enthaltende Lösung im Vacuum neben Schwefelsäure zur Krystallisation verdunstet. Bromfumarsäure liefert mit Brom das gleiche Produkt. — Kurze, nadelförmige, zu Büscheln vereinigte, bei 136—137° schmelzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Benzol, schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. An feuchter Luft zerfliesslich. Beim Erwärmen mit Wasser geht die Tribrombernstein

säure unter Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff in Dibromacrylsäure über (93).

Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure, Asparagsäure, Asparaminsäure, Aspartsäure), $C_2H_3(NH_2)(COOH)_2$, wurde von PLISSON (94) entdeckt; nachdem von LIEBIG (107, 107 a) ihre Zusammensetzung ermittelt und als zweibasische Säure erkannt worden war, wurde von KOLBE (108) ihre chemische Constitution vollständig aufgeklärt. Sie bildet sich beim Zersetzen von Asparagin mit Säuren oder Basen, beim Kochen von Proteïnstoffen (Caseïn, Eiweiss, Horn etc.) mit Schwefelsäure (95) und beim Behandeln solcher Körper mit Brom oder Zinnchlorür und Salzsäure (96).

Der mit Kalk behandelte Saft der Runkelrübe und namentlich die Melasse enthält eine nicht unbeträchtliche Menge von (durch Zersetzung des Asparagins gebildeter) Asparaginsäure. Um sie daraus zu gewinnen, versetzt man die mässig verdünnte Lösung mit Bleiessig, filtrirt nnd fällt aus dem Filtrat die Asparaginsäure mit salpeters. Quecksilberoxydul. Das Quecksilbersalz wird nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat zum Syrup verdampft und die auskrystallisirende Säure durch Ausziehen mit mässig starkem Alkohol und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (97). — Das Asparagin zersetzt man zweckmässig zur Darstellung der Asparaginsäure durch dreistündiges Kochen mit überschüssiger Salzsäure. Man verdunstet, löst die zurückbleibende salzsaure Asparaginsäure in Wasser, neutralisirt zur Hälfte mit Ammoniak und lässt krystallisiren (98).

DESSAIGNES (99) hat Amidobernsteinsäure künstlich dargestellt durch Behandeln des beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem, saurem maleïnsaurem oder saurem fumarsaurem Ammoniak (s. dieses Bd. I., pag. 38) entstehenden Produktes mit Salzsäure oder Salpetersäure. Während jedoch die nach den oben angegebenen Methoden dargestellte Asparaginsäure und deren Salze optisch activ sind, ist diese künstliche sowohl in freiem Zustand, wie auch in Form ihrer Salze optisch inactiv. Auch in der Löslichkeit, sowie in der Krystallform ihrer Salze unterscheiden sich die beiden Säuren von einander. Die active Säure wird in die inactive übergeführt, wenn man actives asparaginsaures Ammoniak auf 200° erhitzt oder activen asparaginsauren Baryt mit äthylschwefelsaurem Kali erhitzt und die entstehenden Produkte mit Salzsäure oder Salpetersäure kocht.

Optisch active Asparaginsäure krystallisirt in undeutlichen Formen des rhombischen Systems. Die Krystalle haben das Aussehen rectangulärer, an den Ecken abgestumpfter Blättchen (100). Spec. Gew. 1·6613, bez. auf Wasser von 12·5°. 1 Thl. Säure löst sich bei 0° in 376·3, bei 100° in 18·6 Thln. Wasser (101). In absolutem Alkohol ist sie unlöslich. Optische Eigenschaften (151). Bei der Einwirkung salpetriger Säure liefert sie Aepfelsäure (s. Bd. I., pag. 32), beim Behandeln mit Jodmethyl und alkoholischem Kali Fumarsäure (152).

Als Amidosäure verbindet sich die Asparaginsäure sowohl mit Säuren als auch mit Basen.

Salzsaure Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(COOH)_2 \cdot HCl$. Rhombische, an der Luft zerfliessliche Prismen. Wird beim Lösen in Wasser theilweise unter Abscheidung von Asparaginsäure zersetzt (98, 100).

Schwefelsaure Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(COOH)_2 \cdot H_2SO_4$. Grosse, zusammengewachsene Prismen.

Saures asparaginsaures Natrium, $C_2H_3(NH_2)COOH \cdot COONa + H_2O$. Rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 12·2° 89·194 Thle. des Salzes.

Neutrale Alkalisalze sind nicht bekannt.

Asparaginsaures Baryum, $C_2H_3(NH_2)(COO)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in Prismen und entsteht beim Lösen der Säure in heissem Barytwasser. Kohlensäure zersetzt es unter Bildung des sauren Salzes, $(C_2H_3(NH_2)COOHCOO)_2Ba + 4H_2O$, welches in feinen Nadeln krystallisirt und beim Behandeln der Säure mit kohlensaurem Baryt direkt erhalten wird.

Asparaginsaures Kupfer, $C_2H_3(NH_2)(COO)_2Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$ (102). Feine, blaue Nadeln.

Asparaginsaures Silber. Das neutrale Salz, $C_2H_3(NH_2)(COOAg)_2$, erhält man durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer ammoniakalischen Lösung von Asparaginsäure als amorphen Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit lässt nach einiger Zeit Krystalle desselben Salzes fallen. Das saure Salz, $C_2H_3(NH_2)COOH \cdot COOAg$, am besten durch Lösen von Silberoxyd in Asparaginsäure bereitet, bildet gelbliche Krystalle (98, 100). Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf diese Silberverbindung entsteht der Asparaginsäure-Monoäthylester (103).

Inactive Asparaginsäure bildet kleine, monokline Krystalle von 1·6632 spec. Gew. bez. auf Wasser von 12·5°, 1 Thl. inactiver Säure löst sich in 208 Thle. Wasser von 13·5°.

Salzsaure Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(COOH)_2 \cdot HCl$, bildet monokline Krystalle. Auch dieses salzsaure Salz wird wie dasjenige der activen Säure beim Zusammenbringen mit Wasser theilweise zersetzt. Jedoch bleibt die freiwerdende Asparaginsäure, welche leichter löslich ist als die wirksame, ganz oder grösstentheils gelöst.

Asparaginsaures Natrium. Monokline Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 12·5° 83·8 Thle. des Salzes.

Asparaginsaures Silber, $C_2H_3(NH_2)(COOAg)_2$. Amorpher Niederschlag oder kugelförmige Krystallmassen (100).

Inneres Amid der Asparaginsäure, $C_4H_5NO_3 = \begin{array}{l} NH-CHCOOH \\ | \quad\quad | \\ CO-CH_2 \end{array}$ (113).

Fein gepulvertes Asparagin (s. unten) wird in mässig starker Kalilauge gelöst, die Lösung mit Methylalkohol gemischt und nach und nach mit Jodmethyl (ungefähr das Fünffache vom Gewicht des Asparagins) versetzt, wobei dafür gesorgt werden muss, dass die Flüssigkeit stets stark alkalisch bleibt. Nach dem Abfiltriren des Tetramethylammoniumjodids, welches sich in Krystallen ausgeschieden hat, wird die Lösung eingedampft und obige Verbindung durch Salzsäure abgeschieden. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $C_4H_8N_2O_3 + 4CH_3J = C_4H_5NO_3 + (CH_3)_4NJ + 3HJ$.

Vierseitige Blättchen oder Krystalle von prismatischer oder tafelförmiger Gestalt. Ziemlich reichlich in heissem Wasser, weniger in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in Aether löslich. Starke Säure.

Baryumsalz, $(C_4H_4NO_3)_2Ba + 6H_2O$. — In kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen.

Neutrales Silbersalz, $C_4H_4NO_3Ag$. Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes wird mit salpetersaurem Silber versetzt. In heissem Wasser leicht lösliche Nadeln oder Blättchen.

Basisches Silbersalz, $C_4H_3NO_3Ag_2$. Amorpher, beim Kochen mit Wasser sich zersetzender Niederschlag, den salpetersaures Silber in der stark ammoniakalischen Lösung der Säure erzeugt.

Bromamidobernsteinsäure, $C_2H_2Br(NH_2)(COOH)_2$. Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht neben geringen Mengen von diamidobernsteinsaurem Ammoniak beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade. — Nadeln, Schmelzp. 140°. — $C_2H_2Br(NH_2)(COOAg)_2$ (147).

Amidosuccinaminsäure (Asparagin, Spargelstoff, Asparamid, Althäin), $C_2H_3(NH_2)CONH_2COOH$, wurde von VAUQUELIN und ROBIQUET und zwar in den Sprossen von *Asparagus officinalis* entdeckt. Ihre Zusammensetzung wurde zuerst von LIEBIG (107) richtig ermittelt und ihre chemische Constitution von KOLBE (108) erkannt. Sie findet sich auch in *Asparagus acutifolius*, in den Kartoffelknollen, in den Eibischwurzeln, in der Süssholzwurzel, den Runkelrüben, in Kürbiskeimlingen, in süssen Mandeln, in den Wicken, in den jungen Blättern vieler Holzgewächse, in den Sprossen des Hopfens und in vielen anderen Pflanzen, in deren Lebensprocess sie eine grosse Rolle spielt. Sie ist in diesen Pflanzen Zersetzungsprodukt der Albuminate und tritt in grösserer Menge namentlich während der Keimung auf. Besonders reich an Asparagin sind die Keimlinge

der Leguminosen, und benutzt man solche vortheilhaft für die Darstellung desselben.

Man lässt Wicken, Erbsen oder Bohnen in feuchtem Sand oder feuchter Gartenerde bis zu einer Höhe von etwa 6 Decim. keimen, schneidet sie dann ab, presst sie aus und kocht den erhaltenen Saft zur Coagulirung des Eiweisses. Nach dem Filtriren wird zur Krystallisation eingedampft und das sich ausscheidende Asparagin durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Künstlich erhält man es bei der Einwirkung von Ammoniak auf Asparaginsäuremonoäthylester (103).

Rhombische Krystalle vom spec. Gew. 1·552 (153). In absolutem Alkohol und in Aether ist sie fast unlöslich. 1 Th. Asparagin löst sich bei 0° in 105·3, bei 100° in 1·89 Thl. (101) Wasser. Aus seinen Lösungen wird es durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt (155). Es krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° vollständig entweicht. Löst sich in Säuren und Basen. Seine Lösungen sind opisch activ (151).

Beim Kochen mit starken Basen oder Säuren geht es in Asparaginsäure (s. oben), beim Behandeln mit salpetriger Säure in Aepfelsäure (s. Bd. I., pag. 32) über. Bei der Gährung liefert es Asparaginsäure und dann Bernsteinsäure (104, 105, 154), mit Harnstoff erhitzt Malylurëidsäureamid (106, 101). Produkte beim Erhitzen des Asparagins für sich und mit Salzsäure (105, 103, 101, 156). Einwirkung der Halogene auf Asparagin (101).

Von Salzen des Asparagins, welches sich sowohl mit Säuren und Basen, als auch mit gewissen Salzen verbindet, seien die folgenden erwähnt:

Salzsaures Asparagin, $C_4H_8N_2O_3\cdot HCl$, bildet grosse Krystalle und wird am leichtesten durch Auflösen von Asparagin in der nöthigen Menge verdünnter Salzsäure, Eindampfen bei gelinder Wärme und nachherigen Zusatz von Alkohol erhalten. Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über trockenes Asparagin entsteht $2(C_4H_8N_2O_3)_2\cdot HCl$. — Auch mit Salpetersäure bildet das Asparagin ein gut krystallisirendes Salz (109).

Amidosuccinaminsaures Cadmium, $[C_2H_3NH_2(CONH_2)COO]_2Cd$, bildet feine, glänzende Prismen (109).

Zinksalz, $(C_4H_7N_2O_3)_2Zn$. Krystallisirt in Blättchen (110).

Kupfersalz, $(C_4H_7N_2O_3)_2Cu$. Zur Darstellung mischt man heiss gesättigte Lösungen von Asparagin und essigsaurem Kupfer. — In kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem schwer lösliche, blaue Krystalle (111).

Asparagin-Salpetersaures Silber, $C_4H_8N_2O_3\cdot 2NO_3Ag$, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln (112).

Asparagin-Quecksilberchlorid, $C_4H_8N_2O_3\cdot 2HgCl_2$. Feine Prismen (109).

Diamidobernsteinsäure, $C_2H_2(NH_2)_2(COOH)_2$. Diamidobernsteinsäurediäthylester (s. unten) wird in absolut-alkoholischer Lösung mit etwas weniger als 2 Mol. Kali- resp. Natronhydrat, welche ebenfalls in Alkohol gelöst sind, versetzt. Das Alkalisalz fällt bald aus und wird nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in solchem gelöst; die Lösung wird mit Aether überschichtet und unter Umschütteln tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die Diamidobernsteinsäure geht in die ätherische Lösung.

Nadeln oder säulenförmige Krystalle vom Schmp. 151°. In Aether, Alkohol und Wasser löslich. Wird von concentrirter Salzsäure zersetzt (148).

Diamidobernsteinsäurediäthylester, $C_2H_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$, entsteht beim Behandeln von Dibrombernsteinsäureester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak in der Kälte. — Nadeln oder rhombische Säulen vom Schmp. 122°. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast unlöslich (148).

Diamidobernsteinsäurediamid, $C_2H_2(NH_2)_2(CONH_2)_2$, bildet sich beim 2—3stündigen Erhitzen der vorigen Verbindung mit 2 Mol. Ammoniak in

alkoholischer Lösung auf 120°. — Feine Nadeln vom Schmp. 160°. In heissem Alkohol leicht, wenig in kochendem Wasser, nicht in Aether löslich (148).

Sulfobernsteinsäure, $\begin{matrix} CH(COOH)\cdot SO_3H \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$, bildet sich bei der Einwirkung des Dampfes von Schwefelsäureanhydrid auf Bernsteinsäure (114), bei der Oxydation von Thioäpfelsäure (s. Bd. I., pag. 35) mit Salpetersäure (115), bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf schwefelsaures Silber und Zersetzen des Produktes mit Wasser (116), sowie beim Behandeln von Fumarsäure (117) oder Maleïnsäure mit sauren, schwefligsauren Alkalien (118). — Zerfliessliche Krystalle. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Schwefelsäure. Dreibasische Säure.

Sulfobernsteinsaures Kalium. Neutrales — $C_4H_3SO_7K_3 + H_2O$. Einfachsaures — $C_4H_4SO_7K_2 + 2H_2O$ — bildet sich direkt beim Behandeln von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit neutralem schwefligsaurem Kalium. Beim Zusammenbringen seiner Lösung mit Bleizuckerlösung entsteht ein Blei-Kaliumsalz, welches beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff das zweifachsaure Salz, $C_4H_5SO_7K$, liefert.

Sulfobernsteinsaures Ammoniak, $C_4H_3SO_7(NH_4)_3 + H_2O$. Nadeln.

Sulfobernsteinsaures Blei, $(C_4H_3SO_7)_2Pb_3$. Durch Fällen der Lösung des zweifachsauren Kaliumsalzes mit Bleizucker erhaltener, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag. In Wasser wenig, leicht in Essigsäure löslich.

Baryumsalz, $(C_4H_3SO_7)_2Ba_3$. In kaltem Wasser wenig, in heissem reichlicher löslich.

Silbersalz, $C_4H_3SO_7Ag_3$. In kaltem Wasser etwas, reichlich in heissem löslich. Wird aus seiner Lösung in Salpetersäure durch Ammoniak nicht wieder gefällt (114, 118).

Thiobernsteinsäure, $C_4H_6O_2S_2$, wird in Form ihres Kaliumsalzes, $C_4H_4O_2S_2K_2$, beim Kochen von Succinylphenol, $C_4H_4O_2\cdot(OC_6H_5)_2$, mit Kaliumsulfhydrat in absolut-alkoholischer Lösung erhalten. Dasselbe scheidet sich in Form büschelweise vereinigter Nadeln aus und ist in Wasser sehr leicht, auch in Weingeist und Aether leicht löslich. Die Lösungen, besonders die wässrige, zersetzen sich beim Verdunsten an der Luft; auf Metallsalze reagiren sie, selbst wenn sie frisch bereitet, wie die Lösung eines Schwefelalkalis. Säuren zersetzen die Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und setzen

Thiobernsteinsäureanhydrid (Sulfosuccinyl), $C_2H_4(CO)_2S$, in Freiheit, welches der Lösung durch Aether entzogen wird. Dasselbe bildet farblose, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche, bei 31° schmelzende Krystalle (119).

Isobernsteinsäure, $CH_3CH(COOH)_2$, von WICHELHAUS entdeckt, bildet sich beim Zersetzen des durch Einwirkung von Cyankalium auf α-Chlorpropionsäureester entstehenden Cyanpropionsäureesters durch Kali (120). Am einfachsten erhält man die Säure durch Verseifen des bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Natriummalonsäureester, $CHNa(COOC_2H_5)_2$, entstehenden Isobernsteinsäureäthylesters (121).

Die Isobernsteinsäure bildet schöne, bei 130° schmelzende, in 5·4 Theilen kalten Wassers lösliche Krystalle, welche unter 100° in mikroskopischen Tafeln sublimiren. Zum Unterschied von gewöhnlicher Bernsteinsäure zersetzt sich die Isobernsteinsäure bei der Destillation vollständig in Propionsäure und Kohlensäure, und ihre neutralen Alkalisalze geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag. Beim Behandeln mit Brom und Wasser bei 100° liefert die Isobernsteinsäure ein Monobromsubstitutionsprodukt, $CH_3CBr(COOH)_2$ (123).

Salze der Isobernsteinsäure (122, 123, 124).

Neutrales Kaliumsalz, $CH_3CH(COOK)_2 + 2H_2O$. An der Luft zerfliesslich.

Saures Kaliumsalz, $CH_3CH(COOK)COOH$. Grosse Tafeln, schmilzt bei 140°.

Neutrales Natriumsalz, $C_2H_4(COONa)_2 + 4H_2O$. Luftbeständige Schüppchen.

Baryumsalz, $C_4H_4O_4Ba + 2H_2O$. Amorph.

Kalksalz, $C_4H_4O_4Ca + H_2O$. Kleine Krystallnadeln.

Zinksalz, $C_4H_4O_4Zn + 3H_2O$. Krystallinische Körner.

Bleisalz, $C_4H_4O_4Pb + H_2O$, fällt in der Kälte in Flocken, in der Wärme körnig-krystallinisch. Schwer löslich in Wasser und in Essigsäure, leicht in überschüssigem Bleiacetat.

Silbersalz, $C_4H_4O_4Ag_2$, fällt aus der concentrirten Lösung des Ammonsalzes als schwerer, körniger Niederschlag, der beim Uebergiessen mit Wasser in nadelförmige Krystalle übergeht. In kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heissem löslich.

Isobernsteinsäureäthylester, $CH_3CH(COOC_2H_5)_2$. Siedep. 195°; spec. Gew. 1·021 bei 22° gegen Wasser von 25° (125).

Acetylendicarbonsäure, $\begin{matrix} C-COOH \\ \| \\ C-COOH \end{matrix}$ (126, 127, 128). Beide Dibrombernsteinsäuren gehen, wie bereits oben erwähnt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Acetylendicarbonsäure über. Man verwendet auf 1 Mol. Säure 4 Mol. Kali und erhitzt nach Beendigung der sehr heftigen Reaction noch 2 Stunden auf dem Wasserbade. Man trocknet den entstehenden Niederschlag, welcher Bromkalium und acetylendicarbonsaures Kalium enthält, übergiesst ihn mit verdünnter Schwefelsäure und entzieht der schwefelsauren Lösung die Acetylendicarbonsäure durch Aether. Die Säure wird durch Krystallisation aus Aether gereinigt. — Mit 2 Mol. Krystallwasser bildet sie grosse, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, welche beim Stehen über Schwefelsäure ihr Wasser vollständig verlieren. Wasserfrei krystallisirt sie aus Aether in dicken, viereckigen Tafeln, welche bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Beim Kochen der wässrigen Lösungen werden sowohl die Säure, als auch ihre Salze zersetzt (s. unter Propargylsäure). Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert sie Bernsteinsäure, beim Behandeln mit Brom Dibromfumarsäure (s. Bd. I, pag. 40) und bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren die entsprechenden halogenisirten Fumarsäuren.

Saures acetylendicarbonsaures Kalium, C_4O_4HK. Kleine, glänzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle.

Natriumsalz, $C_4O_4Na_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln gefällt.

Bleisalz, $C_4O_4Pb + H_2O$. Bleiessig wird zu einer wässrigen Säurelösung getröpfelt. — In Wasser unlösliche, atlasglänzende Kryställchen.

Silbersalz. Salpetersaures Silber erzeugt selbst in sehr verdünnten Lösungen der Acetylendicarbonsäure einen bald dunkel werdenden weissen Niederschlag eines beim Daraufschlagen und Erhitzen detonirenden Silbersalzes. Das Salz wird von concentrirter Salpetersäure unter Bildung von Cyansilber oxydirt.

Kupfersalz, $C_4O_4Cu + 3H_2O$.

Methylester, $C_4O_4(CH_3)_2$. Aus dem sauren Kaliumsalz, 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 4 Thln. Methylalkohol. Siedet bei 195—198° unter geringer Zersetzung und verbindet sich direkt mit Brom und den Halogenwasserstoffsäuren.

Erwärmt man Acetylendicarbonsäure in wässriger Lösung oder unterwirft man dieselbe der Destillation, so zersetzt sie sich im Wesentlichen nach der Gleichung: $C_4O_4H_2 = CO_2 + C_3H_2O_2$. Man erhält

Propargylsäure (Propiolsäure, Acetylencarbonsäure), $CH \equiv CCOOH$ (129, 130), als eine bei 144° unter Zersetzung destillirende Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur zu langen, seideglänzenden Krystallen erstarrt und bei 6° schmilzt. Die Säure riecht nach Eisessig, löst sich in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform und bräunt sich beim Stehen an der Luft.

Ihre wässrige Lösung erzeugt mit ammoniakalischer Silbernitrat- oder Kupferchlorürlösung charakteristische, leicht zersetzliche, beim Erwärmen explodirende Niederschläge. In Quecksilberchloridlösung bringt sie einen weissen, sich bald schwärzenden Niederschlag hervor, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit vollständig unter Quecksilberausscheidung zersetzt. Auch die mit Silbernitratlösung erzeugte weisse Fällung schwärzt sich bald; beim Erwärmen entsteht ein Silberspiegel. Platinsalze werden durch die Säure gleichfalls reducirt. Von Natrium amalgam wird sie in Propionsäure, von den Halogenwasserstoffsäuren in die entsprechenden halogenisirten Acrylsäuren und von Brom in Dibromacrylsäure übergeführt (s. den. Art Oelsäuren).

Die Salze der Propargylsäure sind durchweg krystallinische, in Wasser leicht lösliche Körper. Das Kaliumsalz, $CH \equiv CCOOK + H_2O$, bildet sich leicht beim Kochen der wässrigen Lösung von saurem acetylendicarbonsaurem Kalium bis zum Eintritt neutraler Reaction ($C_4O_4HK = CO_2 + C_3HO_2K$). Beim Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure erhält man in Wasser leicht lösliche Säulen, welche beim Erhitzen auf 105° verpuffen. Seine Lösungen erzeugen in ammoniakalischer Silbernitratlösung eine seidenartig glänzende, in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung eine zeisiggrüne Fällung. Beide Niederschläge explodiren beim Erhitzen. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt sich das Salz unter Bildung von Acetylen.

RÜGHEIMER.

Beryllium*), Glucinium. Metallisches Beryllium wurde zuerst von WÖHLER (1) 1827 nach dem bei der Darstellung des Aluminiums angewendeten Verfahren durch Schmelzen des Chlorids mit Kalium dargestellt. Die Beryllerde wurde 1797 von VAUQUELIN im Beryll von Limoges entdeckt. Wegen des süssen Geschmackes der Salze dieser Erde gab V. derselben den Namen »Glucine.« Die Beryllerde kommt in verschiedenen Silicaten vor, namentlich im Beryll (Smaragd), $Si_6O_{18}Al_2Be_3$, Euklas, Gadolinit, Leukophan, Phenakit, Helvin, als Thonerdeverbindung im Chrysoberyll, Al_2O_4Be.

Das von WÖHLER dargestellte Metall war ein graues Pulver, das unter dem Polirstahl Metallglanz annahm. DEBRAY (2) hat dasselbe in compacter Form nach folgendem Verfahren erhalten. In eine weite Glasröhre, durch welche Wasserstoffgas streicht, werden zwei aus einer Mischung von Kalk und Thon geformte Schiffchen gebracht, von denen das eine Berylliumchlorid, das andere Natrium enthält. Beim Erhitzen wird der Dampf des Chlorids von dem Wasserstoffstrom über das Natrium geführt, welches sich allmählich mit krystallinischen Krusten bedeckt. Diese — wahrscheinlich eine Legirung beider Metalle — verschwinden bei Gegenwart von überschüssigem Chlorid, wobei die Temperatur erheblich steigt. Die Reduction ist vollendet, wenn jenseits des Schiffchens mit Natrium Berylliumchlorid sublimirt. Die schwärzliche, voluminöse Masse wird unter einer Kochsalzdecke im Tiegel geschmolzen; das Metall bildet dann metallische Blättchen oder kleine Kügelchen.

Eigenschaften. Das Beryllium ist ein weisses Metall vom Vol. Gew. 2·1.

*) 1) WÖHLER, POGG. Ann. 13, pag. 577. 2) DEBRAY, Compt. rend. 38, pag. 784; Jahresber. 7, pag. 336. 3) MARIGNAC, Ann. chim. phys. [4] 30, pag. 45. 4) NILSON u. PETTERSSON, Ber. 13, pag. 1451. 5) L. MEYER, Ber. 13, pag. 1780. 6) EMERSON REYNOLDS, Ber. 11, pag. 1835. 7) NILSON, Ber. 13, pag. 2035. 8) H. ROSE, POGG. Ann. 9, pag. 39. 9) ATTERBERG, Bull. soc. chim. 24, pag. 358. 10) THOMSON, Ber. 3, pag. 827; 7, pag. 75. 11) ATTERBERG, Ber. 6, pag. 1288. 12) SCHEFFER, Ann. 109, pag. 146. 13) JOY, Journ. pract. Chem. 92, pag. 232. 14) EBELMEN, Ann. 80, pag. 213. 15) DEBRAY, Ann. chim. phys. 44, pag. 15. 16) ORDWAY, Sillim. Amer. Journ. [2] 26, pag. 197; Journ. pract. Chem. 76, pag. 22. 17) KLATZO, Journ. pract. Chem. 106, pag. 233.

Es lässt sich schneiden und strecken, schmilzt unterhalb des Schmelzgrades des Silbers, wobei es sich in oxydirender Flamme mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt. In fein vertheiltem Zustande verbrennt es mit lebhaftem Glanz. Sehr stark glühend zersetzt es nicht das Wasser. Es verbindet sich in der Wärme unter Feuerscheinung mit Chlor, Brom, Jod, das fein vertheilte Metall auch mit den Dämpfen von Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor und Arsen. Salzsäuregas greift das Beryllium an; in wässriger Salzsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung, ebenso in verdünnter Schwefelsäure, in concentrirter unter Entwicklung von schwefliger Säure. Beim Lösen in conc. heisser Salpetersäure bildet sich Stickoxyd. Ammoniak ist ohne Einwirkung, Kalilauge wirkt lösend.

Atomgewicht und Werthigkeit des Berylliums sind noch nicht endgültig festgestellt, da bis jetzt die Dampfdichte einer flüchtigen Verbindung desselben nicht bestimmt worden ist. Der Formel $\overset{II}{Be}O$ für das Oxyd entspricht das Atomgewicht 9·3, der Formel $\overset{III}{Be}_2O_3$ dagegen 13·65. BERZELIUS hat dem Oxyd die Formel Be_2O_3 gegeben wegen äusserer Aehnlichkeit mit der Thonerde, Al_2O_3, mit der es auch die Eigenschaft der Löslichkeit in fixen Alkalien theilt. Für die Formel $\overset{II}{Be}O$ spricht indessen, dass die Beryllerde keine Alaune bildet, dass das Hydroxyd aus Salmiaklösung Ammoniak entwickelt, dass das Berylliumsulfat mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe angeblich somorph ist. Letztere Angabe von KLATZO wird indessen von MARIGNAC (3) bestritten. Andere Angaben machen die Formel $\overset{III}{Be}_2O_3$ wahrscheinlich. NILSON und PETTERSSON (4) fanden die specifische Wärme des Metalles zu 0·4246 zwischen 0° und 150°, zu 0·5060 bei 300°. Die Atomwärme des Metalls bei Annahme von Be_2O_3 entspricht hiernach gut dem DULONG-PETIT'schen Gesetz, wenn man das Atomgewicht 13·65 annimmt, welches NILSON und PETTERSSON aus Aequivalentbestimmungen des gut krystallisirten neutralen Sulfats ableiten. Allein mit diesem Atomgewicht passt Beryllium nicht in das periodische System der Elemente. Be zeigt wahrscheinlich erst bei höheren Wärmegraden die normale specifische Wärme (L. MEYER) (5). Ferner hat EMERSON REYNOLDS (6) die specifische Wärme des Berylliums zu 0·642 bestimmt, was für $\overset{II}{Be} = 9·1$ spricht. NILSON (7) hebt dagegen hervor, dass die Molecularwärme der Beryllerde (18·61), deren specifische Wärme = 0·2471 gefunden wurde, die Formel Be_2O_3 und Be = 13·65 wahrscheinlich macht.

Berylliumchlorid, $BeCl_2$. Darstellung: 1. durch Einwirkung von Chlor oder Chlorwasserstoff auf Beryllium; 2. durch Einwirkung von Chlor auf ein zu Kugeln geformtes Gemenge von Beryllerde und Kohle in der Glühhitze (H. ROSE) (8). Weisse Krystalle, die an der Luft zerfliessen und rauchen; es ist schmelzbar und flüchtig bei Rothgluth, zeigt im Spectroskop eine rothe und eine grüne Linie; sehr löslich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Beim langsamen Abdampfen der wässrigen Lösung scheidet sich das wasserhaltige Chlorid, $BeCl_2 + 4H_2O$, in farblosen Krystallen aus (AWDEJEFF, ATTERBERG). Letzterer (9) hat auch mehrere basische Chloride dargestellt, sowie eine krystallisirte Verbindung von Berylliumchlorid mit 2 Mol. Aether.

Platinchlorid-Berylliumchlorid, $PtCl_4$, $BeCl_2 + 8H_2O$, achtseitige Tafeln, durch Verdunsten einer mit Platinchlorid versetzten wässrigen Lösung von Berylliumchlorid über Schwefelsäure erhalten (THOMSEN) (10).

Quecksilberchlorid-Berylliumchlorid, $3HgCl_2$, $BeCl_2 + 6H_2O$, durch Verdunsten eines entsprechenden Lösungsgemisches erhalten (ATTERBERG) (11).

Zinnchlorid-Chlorberyllium, $SnCl_4$, $BeCl_2 + 8H_2O$, weisses Pulver, durch Verdunsten des entsprechenden Lösungsgemisches erhalten (ATTERBERG).

Doppelverbindungen, welche Aluminiumchloriddoppelsalzen von der Formel Al_2Cl_6, $2MCl$ oder $Al_2Cl_6\overset{II}{M}Cl_2$ analog wären, sind nicht bekannt.

Berylliumbromid, $BeBr_2$. Weisse Nadeln, flüchtig, löslich in Wasser, wie das Chlorid erhalten.

Berylliumjodid, BeJ_2, weniger flüchtig als das vorige, durch Sauerstoff unter Freiwerden von Jod in Beryllerde umgewandelt. Beryllium vereinigt sich bei dunkler Rothgluth mit Jod.

Berylliumfluorid, $BeFl_2$, durch Auflösung von Beryllerde in Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung als farblose, flüssige Masse erhalten, die bei 100° unter Wasserverlust opalartig wird. Das nach vollständiger Trocknung erhitzte Salz bleibt löslich in Wasser. Ein Doppelsalz, $BeFl_2 + 2KFl$, wird erhalten, wenn eine reine Lösung des Fluorids mit einer Lösung von Fluorkalium vermischt und verdunstet wird. Krystallinische Schuppen, in heissem Wasser löslich. Bei einem Ueberschuss von Fluorberyllium scheidet sich beim Eindampfen $BeFl_2 + KFl$ aus. Auch mit Fluornatrium und Fluorammonium bilden sich Doppelsalze (MARIGNAC) (3).

Kieselfluorwasserstoffsaures Beryllium, $SiFl_4 2BeFl_2$, weisse, sehr lösliche Masse von zusammenziehendem, nicht süssen Geschmack.

Berylliumoxyd, Beryllerde, BeO. Darstellung aus dem Beryll. 1. Man schmilzt das gepulverte Mineral mit 3 Thln. Fluorkalium und digerirt die Schmelze mit Schwefelsäure. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt bei hinreichender Concentration die Thonerde als Alaun aus. Nachdem aus der Mutterlauge noch einmal Alaun auskrystallisirt ist, wird die Lösung in eine warm gesättigte Lösung von Ammoniumcarbonat gegossen. Nach einigen Tagen giesst man von dem Niederschlage (Thonerde und Eisenhydroxyd) ab, wäscht diesen mit warmer Ammoniumcarbonatlösung, säuert die vereinigten Lösungen mit Salzsäure an und fällt dann mittelst Ammoniak die Beryllerde als Hydrat. Dieses wird gewaschen, getrocknet und geglüht (SCHEFFER) (12).

2. Man kann den Beryll auch in der Weise aufschliessen, dass man ein Gemenge von 1 Thl. mit 2 Thln. Kaliumcarbonat schmilzt. Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht und mit Schwefelsäure erhitzt, bis die Kieselsäure unlöslich geworden ist. Das Filtrat wird eingedampft, bis Alaun auskrystallisirt und weiter wie oben behandelt.

3. Wenn die Schmelze des aufgeschlossenen Minerals mit Salzsäure behandelt wird, so wird die Lösung nach Beseitigung der Kieselsäure mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, aus den Hydraten der Beryllerde, der Thonerde und des Eisenoxyds bestehend, wird feucht mit einer concentrirten Lösung von Ammoncarbonat behandelt. Hierbei wird aber nicht allein das Beryllerdehydrat, sondern auch geringe Mengen von Eisenoxyd und Thonerde gelöst (JOY) (13). Die Lösung wird angesäuert und mit Ammoniak gefällt.

BERZELIUS hat empfohlen, die Beryllerde von der Thonerde durch Kochen mit concentrirter Salmiaklösung zu trennen. Jene wird gelöst, indem unter Freiwerden von Ammoniak Berylliumchlorid entsteht.

Der Beryll kann nach DEBRAY (15) auch durch Schmelzen mit Kalk, oder auch mit Bleiglätte aufgeschlossen werden.

Das reine Berylliumoxyd bildet ein leichtes, weisses, in Wasser unlösliches Pulver, unschmelzbar, flüchtig im Knallgasgebläse. Die geglühte Beryllerde löst

sich in schmelzendem Kalihydrat, selbst im Carbonat unter Entwicklung von Kohlensäure. EBELMEN (14) hat Beryllerde in hexagonalen Prismen erhalten, indem er eine Lösung derselben in geschmolzener Borsäure einer hohen Temperatur aussetzte. Nach DEBRAY (15) erhält man diese Krystalle auch durch Glühen der Doppelcarbonate von Beryllium und Ammonium.

Beryllerdehydrat wird durch Ammoniak aus den Berylllösungen gefällt, wobei die Anwesenheit von Ammoniaksalzen nicht hinderlich ist. Gelatinös, ähnlich der Thonerde, absorbirt aber die Kohlensäure der Luft. Löslich in Ammoniumcarbonat, in Kalihydrat; aus letzterer Lösung scheidet es sich bei Siedetemperatur als dichtes Pulver wieder aus. Löslich ferner in den Alkalicarbonaten, in schwefliger Säure, in Ammonbisulfit.

Berylliumsulfid. Fein zertheiltes Beryllium (das Be VON WÖHLER) entzündet sich in Schwefeldampf.

Berylliumphosphid. Graue, durch Wasser zersetzbare Masse, die sich beim Erhitzen von Beryllium im Phosphordampf bildet.

Silicium-Beryllium, ein harter, spröder Körper, entsteht immer, wenn Be in Porcellangefässen dargestellt wird, indem etwas Kieselsäure durch das Metall reducirt wird. Dieses kann bis zu 20 $\%$ Silicium aufnehmen.

Berylliumnitrat, salpetersaures Beryllium, $Be(NO_3)_2$. Durch doppelte Zersetzung zwischen dem Sulfat und Bariumnitrat erhält man eine Lösung, die nur schwierig krystallisirbar ist. Durch sehr langsames Verdunsten hat ORDWAY (16) Krystalle von der Formel $Be(NO_3)_2 + 3H_2O$ erhalten. Zerfliesslich, löslich auch in Alkohol. Durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad verliert das Salz 60 $\%$ an Gewicht; der dicke, leicht lösliche Rückstand enthält $Be(NO_3)_2, BeO + 3H_2O$. Dieses basische Salz entsteht auch, wenn man das neutrale Nitrat mit Bariumcarbonat behandelt; in der Wärme wird alles Beryllium in der Form eines noch basischeren Salzes niedergeschlagen. Auch durch Digeriren des neutralen Nitrats mit Beryllhydrat entsteht ein basisches Salz. Hieraus und aus den Thatsachen, dass auch das essigsaure und ameisensaure Salz, sowie das Chlorür und Jodür basische Salze geben, glaubt ORDWAY schliessen zu dürfen, dass das Berylloxyd der Thonerde sich zur Seite stelle.

Berylliumsulfat, schwefelsaures Beryllium, $BeSO_4 + 4H_2O$, durch Lösen des Carbonats in verdünnter Schwefelsäure und Concentriren der schwach sauren Lösung dargestellt. Quadratische Oktaeder; nach KLATZO (17) auch klinorhombische Prismen, welche der Bittersalzreihe angehören, von der Formel $BeSO_4 + 7H_2O$. Weiss, von sauer-süssem Geschmack, bei 14° im gleichen Gewicht Wasser löslich, weniger löslich bei Gegenwart von Schwefelsäure oder von Alkohol.

Basische Sulfate werden durch Behandlung der Lösung des neutralen Salzes mit Berylliumcarbonat oder Bariumcarbonat oder mit metallischem Zink erhalten. $BeSO_4, BeO$, eine gummiartige Masse, bildet sich beim Kochen der Lösung des neutralen Sulfats mit Berylliumcarbonat, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Trennung von dem entstandenen Niederschlag wird die Lösung eingedampft. Der Niederschlag ist $BeSO_4, 5BeO$, ein weisses Pulver mit $3H_2O$ (BERZELIUS).

$BeSO_4, 2BeO$, gummiartige Masse, wie das einfach basische Salz erhalten, aber ohne dass man die Lösung mit Wasser verdünnt.

Beryllium-Kaliumsulfat, $BeK_2(SO_4)_2 + 2H_2O$. Dies Salz lässt sich nicht als Alaun auffassen, und seine Existenz ist ein Hauptgrund dafür, dass das

Berylliumoxyd nicht analog der Thonerde zusammengesetzt ist. Es setzt sich in krystallinischer Form aus der Lösung äquivalenter Mengen beider Bestandtheile ab (AWDEJEFF).

Berylliumsulfit, $BeSO_3$, sehr lösliches Salz, zersetzt sich beim Kochen der Lösung.

Berylliumselenit, $BeSeO_3$, unlösliches weisses Pulver. Das saure Salz, $BeSeO_3SeO_2$, ist eine gummiartige, lösliche Masse.

Berylliumtellurit und -Tellurat, $BeTeO_3$ und $BeTeO_4$, sind weisse, unlösliche Körper.

Berylliumcarbonat, kohlensaures Beryllium, $BeCO_3 + 4H_2O$, dargestellt durch Einleiten von Kohlensäure in Wasser, welches basisches Carbonat enthält, und Eindampfen über Schwefelsäure in einer Kohlensäure-Atmosphäre. (KLATZO). Durch Fällen von Berylliumlösungen mit Alkalicarbonat erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher $BeCO_3, 2BeO + 5H_2O$ ist. Dies basische Salz ist löslich in den Alkalicarbonaten. Beim Kochen der Lösung in Ammoniumcarbonat scheidet es sich pulverförmig wieder aus. Alkohol fällt aus dieser Lösung durchsichtige Krystalle von Beryllium-Ammoniumcarbonat, $3BeCO_3, BeO, H_2O + 3(NH_4)_2CO_3$ (DEBRAY) (15). Sehr löslich in kaltem Wasser, durch heisses Wasser zersetzt.

Berylliumkaliumcarbonat, wie das vorige erhalten und von analoger Zusammensetzung, durch siedendes Wasser gleichfalls zersetzt.

Berylliumsilicate. Das Orthosilicat Be_2SiO_4 ist der Phenakit.

Doppelsilicate von Beryll- und Thonerde sind der Beryll (Smaragd, Aquamarin), $Si_6O_{18}Al_2Be_3$, der Euklas, $H_2Be_2Al_2Si_2O_{10}$.

Leukophan ist ein Beryllium-Calcium-Silicat, $5(CaBe)SiO_3$, NaFl.

Die Ansicht von BERZELIUS, die Beryllerde (Be_2O_3) könne die Thonerde ersetzen, ist nicht gerechtfertigt. Besonders ist im Chrysoberyll das Verhältniss zwischen den Bestandtheilen stets dasselbe. Dies Mineral ist Berylliumaluminat, Al_2O_4Be.

Berylliumphosphate. In den Beryllsalzlösungen bringt Natriumphosphat einen weissen Niederschlag von der Formel $BeHPO_4 + 3H_2O$ hervor, welcher bei 100° $2H_2O$ verliert.

Aus einer mit Salmiak versetzten Lösung von Berylliumnitrat fällt Natriumphosphat, $BeNa_2(NH_4)_2(PO_4)_2 + 7H_2O$.

Aus einer Lösung des Berylliumphosphates in Phosphorsäure fällt Alkohol ein Gemisch $3BeH_4(PO_4)_2 + 2BeHPO_4 + H_2O$, welches von Wasser zersetzt wird.

Natriumpyrophosphat fällt aus den Beryllösungen einen weissen, pulverförmigen Niederschlag, $Be_2P_2O_7 + 5H_2O$ (SCHEFFER).

Berylliumphosphit ist unlöslich, Berylliumhypophosphit löslich in Wasser (H. ROSE (8).

Berylliumarseniat, $BeHAsO_4$, gelber, unlöslicher Niederschlag. Ein saures Salz ist sehr löslich und nicht krystallisirbar.

Berylliumsulfarseniat, löslich, bildet sich durch Digestion von Beryllerdehydrat, Arsenpentasulfid und Wasser.

Analytisches Verhalten. Die Berylliumsalze rufen keine Flammenfärbung hervor. Das Funkenspectrum zeigt zwei charakteristische Linien im Blau.

Die Aetzalkalien erzeugen in den Lösungen einen voluminösen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Alkali löst. Aus dieser Lösung fällt Salmiak Beryllerdehydrat. Durch längeres Kochen wird die Beryllerde vollständig

niedergeschlagen und löst sich beim Erkalten nicht wieder auf (Unterschied von Thonerde).

Ammoniak fällt Beryllerdehydrat, im Ueberschuss nicht löslich. Bei Gegenwart von Weinsteinsäure bringt weder Ammoniak noch bringen die Alkalihydrate eine Fällung hervor. Erst durch längeres Kochen wird nach Uebersättigung mit Kalihydrat die Beryllerde aus der Weinsteinsäure enthaltenden Lösung ausgeschieden.

Alkalicarbonate bewirken einen voluminösen Niederschlag, der sich in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels, sowie in Aetzkali löst.

Ammoniumcarbonat löst im Ueberschuss das gefällte Hydroxyd leichter auf, als die Carbonate der fixen Alkalien. Durch Kochen wird die Beryllerde wieder gefällt. Geglühtes Berylliumoxyd ist in Ammoncarbonat unlöslich.

Baryumcarbonat fällt die Beryllerde bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber beim Kochen.

Natriumacetat, Oxalsäure, Schwefelwasserstoff fällen nicht, Schwefelammonium fällt Hydroxyd.

Bestimmung des Berylliums geschieht als Berylliumoxyd. Bei der Fällung mit Ammoniak ist ein Ueberschuss des Reagens zu vermeiden.

Um die Beryllerde von der Thonerde zu trennen, benutzt man die Löslichkeit jener in Ammoncarbonat. Man digerirt die Flüssigkeit, welche beide Erden enthält, mehrere Tage lang mit Ammoncarbonat im Ueberschuss. Die Beryllerdelösung wird eingedampft. Bei Gegenwart von Salmiak darf man die trockne Masse nicht glühen, da sich sonst Chlorberyllium verflüchtigt. Man kann auch beide Erden erst mit Ammoniak fällen und den Niederschlag mit Ammoniumcarbonat digeriren. Nach einer zweiten Methode wird die salzsaure Lösung beider Erden mit soviel Kali versetzt, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich völlig wieder auflöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird durch Kochen die Beryllerde gefällt, die heiss filtrirt und ausgewaschen werden muss. Bei zu grosser Verdünnung oder zu starker Concentration fallen die Resultate ungenau aus.

Nach einem Verfahren von BERZELIUS versetzt man die Lösung mit Salmiak, fällt mit Ammoniak und kocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Man muss sehr lange kochen, da die Beryllerde nur langsam das Chlorammonium zersetzt und sich als Chlorid löst. Man kann auch nach dem Verfahren von JOY durch Zusatz von Kaliumsulfat und Schwefelsäure zu der Lösung Alaune bilden, diese auskrystallisiren lassen und auf diese Weise die Thonerde beseitigen.

BIEDERMANN.

Das **Bier***) ist ein in langsamer Nachgährung begriffenes Getränk, das aus gekeimtem Getreide (Malz), namentlich Gerste, seltener aus Weizen und

*) Handbücher, Monographien etc.: LINTNER, Lehrbuch d. Bierbrauerei, in OTTO-BIRNBAUM's Lehrb. d. landwirthschaftl. Gewerbe, Fr. Vieweg, Braunschweig 1881. LINTNER, Untersuchung des Biers in POST's chem. technisch. Untersuchungen, Fr. Vieweg, Braunschweig 1881. H. v. d. PLANITZ, Geschichte des Biers, München 1879. J. CARTUYVELS u. CH. STAMMER, Traité compl. théorique et pratique de la fabrication de la bière et du malt, Bruxelles et Liège 1879. ALOIS SCHWARZ, Die Bierbrauerei auf der Pariser Weltausstellung des Jahres 1878, Brünn 1879. J. BERSCH, Fabrikation von Malz etc., Berlin 1880. J. BERSCH, Die Bierbrauerei etc., Berlin 1881. M. CH. BLONDEAU, La science de la brasserie, Aix. G. HOLZNER, Tabelle zur Bieranalyse mittelst des Sacharometers u. Thermometers allein, München 1877. G. DANEHL, Die Fälschung des Biers, Berlin bei Habel 1877. R. STIRLIN, Das Bier, seine

deren Hülsenfrüchten wie Mais und Reis durch einen wässrigen Extractionsprocess und darauf folgende Vergährung des Extraktes bereitet wird. Der Hopfen, der in den meisten Fällen, jedoch nicht immer, zugesetzt wird, bezweckt lediglich eine Verfeinerung im Aroma und Geschmak sowie eine Erhöhung der Bekömmlichkeit und Haltbarkeit des Bieres.

Die Materialien zur Bierbrauerei sind Wasser, Stärkemehl oder zuckerhaltige Stoffe, Hopfen, Fermentstoffe.

Das Wasser. Da die Beschaffenheit des zum Bierbrauen verwendeten Wassers von grösstem Einfluss auf die Güte des Bieres ist, so ist eine gründliche Prüfung (s. d. Art. Wasser) desselben dringend geboten. Das zu verwendende Wasser sei ein weiches, möglichst frei von organischer Substanz und suspendirten Theilen. Wo man gezwungen ist, harte Wasser zu verarbeiten, befreit man dieselben durch Stehenlassen an der Luft, seltener durch Kochen von dem grössten Theil der härtebedingenden Salze. Organische Substanzen und suspendirte Verunreinigungen entfernt man durch Filtriren durch Kies-, Sand- oder Kohlefilter.

2. Die stärkemehl- resp. zuckerhaltigen Materialien. Von allen, für die Zwecke der Bierbrauerei verwendeten, Alkohol liefernden Materialien, wie Cerealien, Reis, Kartoffelstärke, Kartoffelzucker, Melasse etc. nimmt in Bezug auf die Allgemeinheit der Verwendung die Gerste und namentlich die zweizeilige oder Blattgerste die erste Stelle ein. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Gerste nach König ist:

Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Zucker	Dextrin etc.	Stärke	Holzfaser	Asche.
13·78	11·16	2·12	1·56	1.70	62·25	4·80	2·63

Verfälschung und die Mittel solche nachzuweisen, Berlin 1878. Alb. Schmidt, Bier, Verfälschung und Prüfung desselben im Archiv der Pharm., Festschrift der Internationalen Hopfenausstellung in Nürnberg 1877. E. Thausing, Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation, Leipzig 1877. C. Reischauer, Die Chemie des Bieres, Augsburg 1877. Ladiolaus v. Wagner, Handbuch der Bierbrauerei, Weimar 1877. Charles H. Piese, The Chemistry of the Brewing-Room, London 1877. L. Pasteur, Etudes sur la bière etc., Paris 1876. Anton Belohoubek, Studien über Presshefe, Prag 1876. G. Holzner, Die Attenuationslehre f. Cymotechniker, Berlin 1876. Ant. Belohoubek, Einige Worte über den Bau und die Einrichtung v. Brauereien, Prag 1875. Heiss, Die Bierbrauerei, Augsburg 1874. Gustav Noback, Die Bierproduktion in Oesterreich-Ungarn etc., Wien 1873. Officieller Ausstellungsbericht, Bier, Malz etc., Wien 1874. A. Galland, Faits et Observations sur la Brasserie, Paris 1874. C. Schneider, Die Malzerei, Leipzig 1874. Bierproduktionskarte von Oester.-Ungarn, Prag 1872. A. Markt, Die Fabrikation der Pfund- oder Presshefe, Prag 1872. Rüdinger, Die Bierbrauerei und die Malzextrakt-Fabrikation. Hartleben's chem. techn. Bibliothek.

Periodische Schriften: Lintner, Zeitschrift für das gesammte Brauwesen. Mittheilungen aus dem Weihenstephaner Laboratorium. Anbry's Jahresberichte d. Laboratoriums der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München. Allgemeine Hopfenzeitung. Allgemeine Zeitschrift für Bierbrauer. Der praktische Bierbrauer. Norddeutsche Brauerzeitung. Allgemeine Zeitschrift für Brauerei u. Malzfabrikation. Der böhmische Bierbrauer (v. Schmelzer). Der Bierbrauer aus Böhmen (v. Jos. Thom. Suck). Das Musterbrauhaus. A. Hayn, Brauerei-Kalender, Würzburg. C. Homanns, Deutscher Brauereikalender, Nürnberg. Moniteur de la Brasserie. Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. Udgive ved Laboratoriets Bestyrelse, Kjöbenhavn. (Mittheilung. aus dem Laboratorium f. Brauerei Carlsberg bei Kopenhagen). Archiv für russische Bierbrauer. Der Amerikanische Bierbrauer. Ausserdem finden sich zahlreiche Abhandlungen in Wagner's Jahresberichten; Zeitschrift für analytische Chemie; Dingl., polyt. Journal; Annalen der Landwirthschaft; Landwirthschaftliche Versuchsstation, Journal für Landwirthschaft; Sitzungsbericht des Vereins zur Förderung des Gewerbefleisses; Chemiker-Zeitung; Journal für praktische Chemie; Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt; Industrieblätter; Pharmaceutische Centralhalle; Bullet. de la societ. d'encouragement; Monit. scientific; The Engineer.

Da von diesen Bestandtheilen bei dem Malzprocess die Stärke hauptsächlich die in Lösung übergehenden Extraktbestandtheile liefert, so muss für den Brauer diejenige Gerste die vortheilhafteste sein, welche pro Maasseinheit die grösste Stärkemenge, d. h. das grösste absolute Gewicht aufweist. Man beurtheilt deshalb auch den Werth der Gerste vielfach blos nach ihrem specifischen Gewicht. Zuverlässigere Resultate liefert allerdings die Methode, bei welcher man die Menge des Extraktes ermittelt, die die Gerste durch Verzuckerung ihrer Stärke mittelst Malz liefert. Die aus verschiedenen Materialien durch den Maischprocess zu erzielenden Extraktmengen sind nach BALLING die folgenden:

Weizen	68—72 %
Roggen	63—67 %
Gerste	58—62 %
Hafer	40—44 %
Mais	67—70 %
Reis	74 %
Kartoffelmehl	73 %
Kartoffelstärke	82 %.

3. Der Hopfen wird in Gestalt der getrockneten, unbefruchteten, weiblichen Blüthendolden der cultivirten Hopfenstaude verwandt. Man baut diese Pflanze in Deutschland vorwiegend in Bayern, Württemberg, Baden, Elsass, Provinz Posen, Altmark, Braunschweig und Hannover, Sachsen, Hessen und Rheinprovinz. Die durchschnittlich in guten Jahren producirte Hopfenmenge beträgt nach WAGNER in Deutschland 670000 Ctr., d. i. fast ebenso viel als alle übrigen europäischen Staaten zusammengenommen, unter denen England nächstdem die bedeutendste Production aufweist. Von den nicht europäischen Staaten hat Nord-Amerika die bedeutendste Hopfenproduktion.

Angesichts des grossen Einflusses, den die Güte des Hopfens auf die Schmackhaftigkeit des Bieres hat, ist die Behandlung desselben bei der Ernte, sowie seine Conservirung für die Bierbrauerei von grösster Bedeutung. Er muss bei möglichst trockenem Wetter, im richtigen Reifezustand geerntet und schnell, doch ohne starkes Bewegen und Rütteln getrocknet werden. Dieses Trocknen geschieht entweder an freier Luft, was jedoch sehr grosse Trockenräume erfordert, oder man bedient sich der Hopfendarren, in welchen der auf Hürden ausgebreitete Hopfen durch Ventilation mittelst warmer Luft sehr rasch getrocknet werden kann. Wegen Verflüchtigung des Aromas geht man dabei nicht über 40°.

Zum Zweck besserer Conservirung hat man in den letzten Jahren allgemein das Schwefeln des Hopfens eingeführt. Man setzt zu diesem Zwecke den in geschlossenen Kammern auf Hürden befindlichen Hopfen mehrere Stunden lang der Einwirkung von schwefliger Säure aus, die durch Verbrennung von Schwefel in dem unter der Hürde befindlichen Raume erzeugt wird. Zuweilen wird das Schwefeln in betrügerischer Absicht zur Verjüngung alten Hopfens angewandt. Geschwefelten Hopfen erkennt man daran, dass das durch Vermischen desselben mit Zink und verdünnter Salzsäure sich entwickelnde Gas in alkalische Nitroprussidnatriumlösung geleitet letztere tief violettroth färbt. Der Hopfen wird nach dem Trocknen bezw. Schwefeln am besten in wasserdichten Säcken, auch in eisernen oder anderen luftdichten Gefässen in zusammengepresstem Zustande aufbewahrt. Vielfach wird er auch nur in gewöhnliche Säcke gebracht und auf luftigen Bodenräumen aufgestellt. Besser ist es aber zweifellos, den Hopfen stark zu comprimiren, und es werden deshalb oftmals hydraulische Pressen

zur Anwendung gebracht. NAUMANN und POHL besprengen den Hopfen behufs besserer Conservirung vor dem Pressen mit Weingeist.

Die für die Bierbrauerei wichtigen Bestandtheile der Hopfendolde finden sich 1. vorwiegend in dem sogen. Hopfenmehl oder Lupulin, welches sich in Gestalt eines aus kleinen goldgelben Körnchen bestehenden Mehles unter den Schuppen der Dolde befindet. Ausserdem enthalten aber auch die blattartigen Theile der Dolde selbst werthvolle Stoffe. Diese sind: 2. das Hopfenöl, ein schwefelfreies ätherisches, stark bitter und etwas brennend schmeckendes, schwach nach Hopfen riechendes gelblichgefärbtes Oel vom spec. Gew. 0·908. Es ist etwa im Verhältniss 1:600 in Wasser löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Seine hauptsächlichsten Bestandtheile sind der Kohlenwasserstoff C_5H_8 und der sauerstoffhaltige Körper $C_{10}H_{18}O$, welcher an der Luft Valeriansäure bildet. 3. Hopfenharz und Hopfenbitter sind diejenigen Bestandtheile, welche dem Bier seine Haltbarkeit, seinen eigenthümlich bitteren Geschmack, leichtere Verdaulichkeit etc. verleihen, für Herstellung eines gesunden Bieres also sehr wesentlich sind. Ersteres löst sich in Aether, letzteres nicht, beide sind löslich in Alkohol, Zucker- und Hopfenöl-haltigem Wasser. Während der Bitterstoff sich auch in reinem Wasser löst, ist das Harz darin völlig unlöslich. Aus der Bierwürze, in der sie gelöst sind, scheiden sie sich bei der Gährung theilweise aus. 4. Die Hopfen-Gerbsäure. Dieselbe unterscheidet sich erheblich von der gewöhnlichen Gerbsäure (Tannin); sie giebt bei Gährung keine Gallussäure, beim Erhitzen keine Pyrogallussäure, besitzt überhaupt mehr den Character eines zusammengesetzten Aethers. Mit Eisensalzen tritt Grünfärbung ein, sie steht also der Moringerbsäure nahe. Die Gerbsäure trägt wesentlich zur Klärung des Bieres bei, indem sie sich mit suspendirten Proteinstoffen, Kleistertheilchen u. a. verbindet und dieselben niederschlägt.

Untersuchungen, welche auf der Versuchsstation Wien über die Zusammensetzung österreichischer Hopfensorten ausgeführt worden sind, ergaben (nach KÖNIG) folgenden Procentgehalt:

	Wasser	Hopfenöl	In Alkohol löslich	Davon Harz	Von dem Weingeistrückstand in Wasser löslich. org. Stoffe	Asche	Gerbsäure	Asche CO_2-frei	Kohlensäure in 100 Asche	Sand
Maximum	9·90	0·13	20·12	14·57	6·85	3·10	1·38	3·57	5·15	0·29
Minimum	17·13	0·48	33·12	18·09	11·24	5·42	5·13	10·01	13·99	2·27
Mitte	13·53	0·27	25·25	16·98	9·13	4·14	3·65	6·09	9·67	0·92

Von der Anwendung der Hopfenextrakte ist man, obgleich die wesentlichen Bestandtheile des Hopfens verhältnissmässig leicht in Lösung übergeführt und darin weit besser als in den Hopfendolden conservirt werden können, wieder vollständig abgegangen, da Reinheit und Güte solcher Präparate zu schwer zu controlliren sind. Auch hat man versucht, billigere Surrogate wie Wallnussblätter, Aloëextrakt, Colchicum, Lactucarium, Bitterklee, Weiden-Rinden, Pinus-Rinden, Quassia, Pikrinsäure etc. zu verwenden. Selbstredend ist jedoch der Gebrauch solcher, theilweise geradezu gesundheitsgefährlicher Stoffe auf das entschiedenste zu verwerfen.

4. Die Ferment-Stoffe. Als solche kommen hauptsächlich in Betracht: Diastase, welche als sogenanntes ungeformtes Ferment einen Bestandtheil des gekeimten Getreides, also des Malzes ausmacht, und die Hefe, welche aus denselben lebenden Hefepilzen *(Saccharomyces cerevisiae)* besteht, wie die Hefe, die ebenso wie die Diastase schon bei der Bereitung des Alkohols beschrieben wurde (siehe diese). Da wie dort bezweckt man mit der Diastase die Umwandlung

der Stärke in Zucker, Maltose, Dextrose und Dextrin, mit der Hefe die Spaltung des Zuckers in die Produkte der geistigen Gährung, im Wesentlichen also in Alkohol und Kohlensäure. Während man in der Spiritusbrennerei zum Vermischen der stärkemehlhaltigen Stoffe nur gerade soviel Gerste keimen lässt, bezw. in Malz verwandelt, dass sich die zur Umwandlung der Stärke in Zucker und Dextrin nothwendige Menge Diastase dabei bildet, macht in der Brauerei meist die gesammte Getreidemenge den Keimprocess durch und enthält somit jedes Korn die zur Verzuckerung seines Stärkemehls nöthige Fermentmenge.

Die Bierhefe, im Wesentlichen ein Gemisch von Hefepilzen und Bier, resultirt beim Brauprocess selbst; sie setzt sich nach der Hauptgährung als Schlamm zu Boden und wird zur Einleitung der Gährung zu neuer unvergohrener Würze gesetzt. Dabei entwickelt sie sich auf Kosten der in der Flüssigkeit enthaltenen Nährstoffe rasch weiter und bewirkt die Gährung. Durch Erwärmung der Flüssigkeit kann man den Gährungsprocess derart steigern, dass die Hefe durch die sich rasch entwickelnde Kohlensäure an die Oberfläche gerissen wird, eine Erscheinung, die man Obergährung nennt, während man den gegentheiligen Verlauf mit Untergährung bezeichnet. Obgleich die Hefepilze bei beiden Gährungsprocessen identisch sind, bewirkt doch die sogen. Oberhefe auch wieder leichter die stürmische Obergährung, die Unterhefe dagegen die träge Untergährung. Durch Aenderung der Temperatur lässt sich jedoch die eine Gährungserscheinung in die andere überführen. Zur Conservirung der Bierhefe vermischt man sie entweder mit starker Würze oder befreit sie durch Sieben und Auswaschen von den beigemischten Bestandtheilen und verwandelt die gewaschene Masse durch Auspressen in die sogen. Presshefe. Die Darstellung der letzteren bildet bekanntlich einen Industriezweig für sich.

Die Bierbrauerei zerfällt in die Bereitung des Malzes, die Bereitung der Bierwürze, die Gährung der Würze und die Nacharbeiten bei Aufbewahrung des Bieres.

1. Die Bereitung des Malzes (Mälzen) hat den Zweck, durch Keimung der Gerste aus deren stickstoffhaltigen Bestandtheilen die Diastase zu erzeugen, ausserdem aber auch meist noch durch einen nach dem Keimen ausgeführten Darrprocess einen Theil der Kohlenhydrate des Malzes in Röstprodukte überzuführen, die durch ihren Geruch und Geschmack, sowie auch ihre Farbe die bei Genuss des Bieres ausschlaggebenden Eigenschaften mitbedingen. Nach Griessmayer bildet sich beim Keimen des Getreides neben Diastase ein zweiter fermentartiger Körper, die Peptase, durch welche, insbesondere beim Dickmaischverfahren, Proteinstoffe in Peptone und Parapeptone, also in lösliche Nährstoffe, umgewandelt werden. Endlich findet durch die im keimenden Getreidekorn verlaufenden chemischen Umwandlungen auch eine mechanische Lockerung seiner Bestandtheile statt, durch welche der nachfolgende Maischprocess erleichtert wird.

Das Einquellen oder Weichen. Dabei wird die Gerste in grossen Behältern aus Holz, Sandstein, Cement oder Eisen so lange unter Wasser gehalten, bis die einzelnen Körner vollständig mit Wasser durchdrungen sind, was man daran erkennt, dass sich beim Zerdrücken die Hülsen leicht und vollständig vom mehligen Kern ablösen, und dass die vorher spröden Körner biegsam geworden sind. Der Kern nimmt dabei das zum nachfolgenden Keimprocess nöthige Wasser, circa 50%, auf und giebt andererseits an das Quellwasser 1—2% lösliche Bestandtheile, die den Geschmack des Bieres beeinträchtigen würden, ab. Da diese löslichen Stoffe im Wasser leicht in Gährung gerathen, muss dasselbe oft erneuert werden. Je nachdem man es mit junger oder alter Gerste zu thun

hat, dauert der Process des Einweichens 2—4 Tage, ausnahmsweise sogar noch länger. Man giebt den Quellbottichen zweckmässig einen trichterförmigen Boden und stellt sie so auf, dass man durch Oeffnen eines Ventils die durchweichte Gerste direkt in die darunter befindlichen Keimtennen ablassen kann.

Das Keimen der mit Wasser durchtränkten Gerste kommt auf der sogen. Keimtenne, auch Wachstenne oder Wachskeller genannt, zur Ausführung. Die betreffenden, 3—4 Meter hohen Räume müssen durch entsprechende Lage und Umfassungsmauern vor zu grossen Temperaturschwankungen geschützt, auch gut ventilirt sein; der Boden ist gepflastert, besser geplattet oder cementirt. Behufs Abtrocknens der Gerste und Einleitung des Keimprocesses breitet man dieselbe auf der Tenne zu Beeten von 10—15 Centim. Höhe aus und sorgt durch oftmaliges Umschaufeln für gleichmässige Entwicklung des Keims, dessen erstes Auftreten in Form kleiner Würzelchen man das Stechen, Spitzen, Aeugeln oder Guzen nennt. Durch Zusammensetzen erhöht man jetzt die Beete auf 25—30 Centim., erhöht dadurch die Temperatur, beschleunigt die Keimbildung, hat aber darauf zu achten, dass im Innern des Beetes eine Temperatur von 25—27° nicht überschritten wird. Dabei tritt das sogen. Schwitzen ein, was durch Niederschlagen des in den unteren, wärmeren Malzpartien gebildeten Wasserdampfs auf den äusseren Schichten bedingt ist. Nach Eintritt des Schweisses, bezw. der damit in Verbindung stehenden Erwärmung des Haufens, wird derselbe in je drei Stichen seines Querschnittes umgesetzt, so dass die kälteren Theile nach innen und damit die Keime aller Körner in gleichmässige Entwicklung kommen. Nach 2—4maligem Umsetzen müssen die in einander verfilzten Wurzelkeime eine Länge von circa 1·5 Centim. haben, und der Blattkeim soll bis in die Mitte des Kornes eingedrungen sein. Durch Auseinanderziehen der Haufen in flachere Beete wird jetzt die weitere Entwicklung des Keims unterbrochen. Je nach der Lufttemperatur dauert der Keimprocess 1—2 Wochen.

Die moderne Mälzerei unterscheidet sich von dem beschriebenen Verfahren insbesondere dadurch, dass man durch schwächeres Einquellen und durch Keimen bei niederer Temperatur die Bildung des Wurzelkeims möglichst unterdrückt und die Entwicklung des Blattkeims verlangsamt. Das betreffende Bier soll gehaltvoller, insbesondere reicher an stickstoffhaltigen Nährstoffen sein, während Malz nach der ersteren Methode bereitet ein klares und glänzenderes Bier liefert.

Beim Keimen findet ein Verlust von Trockensubstanz statt, der hauptsächlich durch die sich entwickelnde Kohlensäure bedingt ist; er beträgt rund 3%. Ausserdem absorbirt die Keimbildung ca. 3·5% fester Bestandtheile, so dass im Ganzen ein Verlust von 6·5% entsteht, auch geht schon ein kleiner Theil der Stärke in Zucker und Dextrin über.

Das so erhaltene Malz nennt man Grünmalz, welches durch Ausbreiten und Trocknen an der Luft in sogen. Luftmalz übergeht. Letzteres Malz wird in seltenen Fällen direkt zur Bierbereitung genommen, und dabei die dunklere Farbe des Biers durch Zusatz einer kleinen Menge stark gebrannten Malzes erzeugt.

Das Darren des Malzes ist ein Trocken- und Röstprocess, der auf der sogen. Darre zur Ausführung kommt. Je nachdem man die Feuergase direkt oder indirekt zur Erhitzung des Malzes verwendet, unterscheidet man zwischen Rauchdarren oder Luftdarren. In seltenen Fällen hat man auch Dampf (Dampfdarre) zur Erhitzung angewendet. Da das Malz bei den Rauchdarren

durch direkte Berührung mit der Feuerluft den betreffenden Rauchgeruch annimmt, werden jetzt meistens die Luftdarren angewendet. Dieselben bestehen aus einem hohen, thurmartigen Raum, in welchem unten die Heizvorrichtungen (Oefen, Heissluft-Röhren etc.) sich befinden, von welchen die warme Luft in die Höhe steigt. Darüber befindet sich die Darrfläche, ein durchbrochener Boden, bestehend aus nebeneinander gelegten durchlochten Eisenblechen oder Einsätzen, die aus Drahtgeflecht gebildet sind, und auf welchen das zu darrende Malz ausgebreitet wird. Ueber der ersten Darrfläche befindet sich manchmal noch eine zweite, darüber hie und da sogar noch eine dritte, um die von der unteren Darrfläche ausströmende warme Luft zum Vortrocknen des Malzes auszunutzen; oben entweichen Luft- und Wasserdämpfe durch einen Schornstein. Durch besondere im Heizraum befindliche Züge kann kalte Luft zum Ventiliren der Darre eintreten.

Je nach dem zu erzeugenden Malz ist die Darrtemperatur verschieden. Unter allen Umständen soll sie vor Entfernung der Feuchtigkeit 62° nicht überschreiten, weil sonst Verkleisterung der Stärke und Bildung von Glasmalz eintritt, und auch dann steigert man die Temperatur nur allmählich. Für helleres Malz geht man dabei bis gegen 100°, für dunkleres auf 125—150° Malztemperatur. Auch die Darrzeit, zwischen 12 und 24 Stunden, ist hierbei maassgebend.

Während des Darrens wird das Malz von Zeit zu Zeit umgewendet, was bisher mittelst Handarbeit bewerkstelligt wurde. Zum Ersatz dieser sehr lästigen Arbeit sind in neuerer Zeit die mechanischen Darren zur Einführung gekommen. Dieselben sind von sehr verschiedener Construction, mit beweglichen und feststehenden Darrflächen, doch haben sich bis jetzt die Darren mit fester Darrfläche und einer darüber sich walzenartig bewegenden Wendevorrichtung am meisten Eingang verschafft.

Die Trennung der Keime vom Korn wird unmittelbar nach dem Darren durch Treten oder mittelst Trommeln, Putzmühlen etc. ausgeführt. Der dadurch bedingte Verlust beträgt ca. 3·5 %. Die Veränderungen, welche die Gerste während des Mälzprocesses erleidet, ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung nach OUDEMANS:

	Gerste	Luftmalz	Schwach gedarrtes Malz	Stark gedarrtes Malz
Röstgummi	—	—	7.8	14·0
Dextrin	5·9	8·0	6·6	10·2
Stärkemehl	67·0	58·1	58·6	47·6
Zucker	—	0·5	0·7	0·9
Cellulose	9·6	14·4	10·8	11·5
Eiweissstoffe	12·1	13·6	10·4	10·5
Fett	2·6	2·2	2·4	2·6
Asche	3·1	3·2	2·7	2·7.

FARSKY, der aus 100 Thln. Gerste 85·5 Thle. Darrmalz (abgelagert) erhiel fand folgende Zusammensetzung:

	Gerste	Darrmalz, abgelagert
Wasser	10·42	6·06
Stickstoffhaltige Stoffe	9·99	9·56
Stickstofffreies Extrakt	67·62	72·57
Fett	2·07	1·85
Faserstoff	7·42	7·68
Asche	2·37	2·27.

Nach LINTNER verliert gute Gerste durch das Mälzen 8—10% ihrer festen Bestandtheile, ausserdem natürlich das Wasser, welches jedoch beim Kochen des Malzes theilweise wieder aufgenommen wird. Die in kaltem Wasser löslichen Theile sollen sich je nach dem Grade des Darrens um 8—12% vermehren, was insbesondere auf die Vermehrung des Dextrins und Röstgummis zurückzuführen ist.

Von Surrogaten sind, abgesehen von den übrigen Getreidearten, sowie dem Mais und dem Reis, alle zu verwerfen, denn alle in Betracht kommenden Materialien wie Stärkezucker, Kartoffelmehl, Kartoffelstärke, Melasse, Syrup etc. haben eine von dem Gerstenmalz so abweichende Zusammensetzung, dass sie einen entsprechenden Ersatz dafür nicht bieten.

II. Die Bereitung der Bierwürze. In dieser Operation wird das geschrotete Malz mit Wasser eingemaischt, worauf man die erhaltene Lösung von den Trebertheilen trennt, kocht und mit Hopfen versetzt.

Beim Schroten oder Quetschen des Malzes verfolgt man den Zweck, die inneren Theile des Malzkornes bloszulegen, dabei aber die Hülse möglichst wenig zu zerstören, damit sie nach Verzuckerung der Stärke möglichst leicht von der gebildeten Extraktflüssigkeit getrennt werden kann. Die Zerkleinerung geschieht deshalb in der Regel zwischen einem Walzenpaar, der sogen. Schrotmühle, durch welche man das Malz passiren lässt. In Bayern wo die Malzsteuer besteht, ist die Mühle mit dem Messapparat verbunden.

Das Maischen. Dabei werden durch Vermischen des Malzschrotes mit Wasser (Einteigen) die darin enthaltenen löslichen Bestandtheile (Zucker, Dextrin, Röstgummi, Diastase etc.) extrahirt, insbesondere aber bildet sich durch die Wirkung der Diastase auf Stärke und Wasser Zucker (Maltose und etwas Dextrose) und Dextrin. Die beim Keimen ebenfalls entstandene Peptose wandelt, wie schon oben bemerkt, einen Theil der Proteinstoffe in Peptone und Parapeptone um, was für den Nährwerth des Bieres von Wichtigkeit ist. Die günstigste Maischtemperatur liegt bei 70—75°.

Als Maischapparat dient ausschliesslich der offene Maischbottich mit Rührwerk, sowie er auch in der Spiritusbrennerei zur Anwendung kommt (s. d. Art. Alkoholfabrikation). Nur ist derselbe mit einem Seihboden versehen, durch den man von unten her klares Wasser zuleiten oder die bereitete Würze von den Trebern abfiltriren und abziehen kann. Häufig findet man neben diesem Maischbottich einen besonderen Seihbottich aufgestellt, der zur Trennung der Trebern von der Würze dient und für diesen Zweck auch mit Wassersprengvorrichtung versehen ist. Unter dem Maischbottich steht ein Behälter zur Aufnahme der bereiteten Würze, der Grund. Endlich sind grosse offene oder geschlossene, auf freiem Feuer oder mittelst Dampf erhitzte Kochkessel, die Braukessel, vorhanden, die entweder direkt oder mittelst des Grundes mit dem Maischbottich in Communication stehen.

Die Bereitung der Maische geschieht in operativer Beziehung entweder nach der Decoctions- oder nach der Infusionsmethode.

Das Decoctionsverfahren. Das Malz wird im Maischbottich mit kaltem Wasser angesetzt, eingeteigt, während man einen andern Theil des Wassers im Kessel zum Kochen erhitzt und denselben alsdann unter Bewegung des Rührers nachsetzt. Bei dem bayrischen Dickmaischverfahren bringt man alsdann ca. die Hälfte der Maische, vorwiegend den dickeren Theil derselben, in den Kessel, kocht ½—¾ Stunden und giebt unter Umrühren zurück, wiederholt den Process noch einmal, worauf in einer dritten Operation ein Theil der Flüssigkeit,

Läutermaische, abgezogen, gekocht und zurückgegeben wird. Auf diese Weise hat sich die Temperatur successive auf die günstigste Maischtemperatur, 70—75°, gehoben, was wesentlich ist, da bei plötzlicher Erwärmung zu starke Verkleisterung des Stärkemehls eintreten würde. Nach ca. zweistündigem Stehen ist die Verzuckerung beendigt und man lässt alsdann die Würze durch die Seihvorrichtung von den Trebern ablaufen. Letztere werden mit Wasser noch mehrmals abgewaschen und die dabei erhaltenen dünnen Würzen entweder theilweise mit der ersten vermischt, oder für Bereitung der sogen. Nachbiere verwendet. Auf 1 Vol.-Theil Malz werden 3—4 Vol.-Theile Wasser genommen, man erhält daraus nach WAGNFR 202·3 Vol. Schenkbier oder 173·4 Vol. Lagerbier.

Beim Brauen auf Satz nach der in Nürnberg, Augsburg, Erlangen etc. angewendeten schwäbischen Methode, ebenso bei der fränkischen, wird ähnlich verfahren, doch nur klare Würze portionsweise aus dem Maischbottich abgezogen und im Kessel zum Kochen gebracht.

Die Infusionsmethode. Bei diesem Verfahren, welches insbesondere in England, Norddeutschland, Frankreich etc. zur Anwendung kommt, wird das Malz zunächst mit warmem Wasser eingeteigt und dann das Ganze durch Zusatz von kochendem Wasser auf 75° gebracht. Nach erfolgter Verzuckerung wird die erste Würze klar abgezogen und auf gleiche Weise eine zweite und dritte bereitet. Methodisch unterscheidet sich dieses Verfahren vom Decoctionsverfahren dadurch, dass man keine Maische abzieht, um sie im Kessel zu kochen und zur Erhöhung der Temperatur zurückzugeben, letztere wird vielmehr nur durch Nachsetzen von heissem Wasser erreicht.

Als Produkte des Maischprocesses erhält man einerseits die Würze, deren Concentration sich nach der Stärke des zu erzeugenden Bieres richtet und mittelst des Saccharometers ermittelt wird, andererseits die Trebern, welche als Viehfutter verwendet werden. Die Würze schmeckt süss in Folge ihres Zuckergehaltes und zeigt schwach saure Reaction, welche meist von etwas Phosphorsäure und Milchsäure herrührt; ausserdem enthält sie Dextrin, Röstgummi, Proteinstoffe, Pflanzenleim, Pepton und Parapepton, etwas unverändertes Stärkemehl, Aschebestandtheile etc. gelöst.

Das Kochen der Würze hat den Zweck, einen Theil der Proteinsubstanzen zu coaguliren und ausserdem die oft noch zu dünne Flüssigkeit zu concentriren. Zu gleicher Zeit wird auch der Hopfen zugesetzt, durch dessen Gerbsäure suspendirte Proteinstoffe und verkleisterte Stärketheilchen niedergeschlagen werden. Die Würze erfährt also auch eine Klärung. Als Apparat dient der schon erwähnte Braukessel oder ein zweiter Kessel von ähnlicher Construction. — Je nachdem man nur klären oder zugleich auch die Würze concentriren will, muss man das Kochen eine oder mehrere Stunden lang fortsetzen. Biere, die lange gelagert werden sollen, werden länger gekocht. Der Zusatz des Hopfens erfolgt erst am Schluss des Kochens, und zwar setzt man ihn entweder zu der Würze in den Kessel oder lässt die kochend heisse Würze durch einen Siebkasten, den Hopfenseiher passiren, in welchem sich die Hopfen befinden und ihre löslichen Theile an die Würze abgeben. Zu langes Kochen der Würze mit dem Hopfen liefert zu bitteres Bier. Die Menge des Hopfens ist sehr verschieden; je länger das Bier gelagert werden soll, desto mehr muss es gehopft sein, auch sind selbstverständlich der Geschmack der Consumenten und die Qualität des Hopfens maassgebend. Als Maximalwerthe gelten in Bayern 2, in England 4·5% Hopfen vom Gewicht des Malzes.

Die Abkühlung der Würze. Da zwischen 20 und 40° sehr rasch Milchsäurebildung eintritt, muss die Würze möglichst rasch auf die darunter liegende Gährtemperatur abgekühlt werden. Dies geschieht grossentheils in den Kühlschiffen, flache, in luftigen Räumen aufgestellte Behälter aus Eisenblech, selten mehr aus Holz, über denen vermittelst Windflügeln oder anderen Ventilatoren ein starker Luftstrom hervorgebracht wird. Die Abkühlung erfolgt hier theils durch Wasser-Verdunstung, durch welche eine Concentration der Würze im Extraktgehalt von ¾ bis 1% eintritt, theils durch Leitung, theils durch Strahlung. Im Sommer wendet man zum letzten Abkühlen häufig noch die Eiskühlung an, wobei man das Eis direkt oder in sogen. Eiskübeln in die Würze giebt, oder aber die Würze nach Verlassen des Schiffes durch Kühler passiren lässt, welche nach Art der LIEBIG'schen Kühler mittelst Eis oder Eiswasser gekühlt sind. Auch sogen. Flächenkühler bei welchen das Wasser in einem Röhrensystem oder entsprechend geformten Blechgefässen circulirt, an deren Aussenwandungen die Würze herabläuft, kommen in neuer Zeit vielfach zur Anwendung. Die Temperatur, auf welche die Würze zu bringen ist, beträgt je nach der Braumethode 5—15°. Beim Ableiten der Würze von den Schiffen muss durch sorgfältigen Abzug dafür gesorgt werden, dass die ausgeschiedenen festen Theile, circa 3% vom Gewicht der Würze und Kühlgeläger genannt (feste Theilchen der Hopfendolden, Trebern, Verbindungen der Gerbsäure mit Protein, Stärke, coagulirtes Eiweiss), möglichst zurückbleiben.

Die Zusammensetzung der Würze ist sehr verschieden je nach der Art des zu erzeugenden Bieres; im Allgemeinen enthält sie zwischen 8 und 14% Extraktbestandtheile. W. SCHULTZE giebt als Mittel aus 4 Analysen von Wiener Würzen folgende Zusammensetzung pro 100 Gew. Thle. Würze an:

Extrakt	Zucker	Dextrin (u. Gummi)	Protein	Asche	Sonstige Bestandtheile.
9·584	4·419	3·373	0·671	0·179	0·905.

1% Zucker liefert bei der Gährung circa ½% Alkohol; soll also ein Bier mit 3·5% Alkohol und 4% Extrakt erzeugt werden, so muss die Würze $3{\cdot}5 \times 2 + 4 = 11$% Extrakt enthalten.

Gährung der Würze. Bei diesem Process wird durch Hefe, welche einer vorhergehenden Gähroperation entnommen wird, der in der Würze enthaltene Zucker grösstentheils in Alkohol und Kohlensäure gespalten. Dabei findet eine erhebliche Vermehrung der Hefezellen und dem entsprechend eine Verminderung der stickstoffhaltigen Substanz der Würze statt, gleichzeitig scheidet der gebildete Alkohol andere leicht zersetzliche stickstoffhaltige Stoffe in unlöslicher Form aus und bewirkt so eine Klärung und Reinigung des Bieres. Die Abnahme des Stickstoffgehalts beträgt nach Versuchen von GRIMMER ca. ¼ des vorhandenen. Je höher die Anstelltemperatur und die Temperatur des Gährraums, je grösser das Hefequantum, welches man zusetzt, desto rascher ist der Verlauf der Gährung, während man durch niedrige Temperatur, geringe Hefemenge, ausserdem auch durch starkes Dörren des Malzes, längeres Kochen und starkes Hopfen der Würze den Gährprocess verlangsamen kann. Auch bewirkt, wie schon oben bemerkt, Oberhefe immer eine stürmischere Gährung als Unterhefe. Rasche Gährung, also Obergährung, bewirkt man bei Würzen, die ein rasch zu consumirendes Bier liefern sollen, ausnahmsweise auch bei sehr zuckerreichen Würzen, wie sie beispielsweise in England erzeugt werden, für Lagerbier. Bei

den gewöhnlichen guten bayrischen und verwandten Lagerbieren wird dagegen fast ausnahmslos die langsame Untergährung gewählt.

Untergährige Biere. Die Bereitung derselben aus der Würze zerfällt in die drei Gährungsstadien der Hauptgährung, Nachgährung und stillen Gährung. Die Hauptgährung kommt in Holzbottichen à 1000—3000 Liter Capacität zur Ausführung, welche in kühlen Räumen, meist gewölbten Kellerräumen, aufgestellt sind. Je nach der Temperatur dieses Gährraums kühlt man die Würze für Winterbier auf 7—10°, für Sommerbier auf 5—7° ab. Kann der Raum nicht genügend kühl erhalten werden, so hilft man sich durch Einsetzen von mit Eis gefüllten flachen Eimern in die gährende Flüssigkeit. Das Vermischen der Hefe mit der Würze, das Anstellen, geschieht meist in der Weise, dass man eine kleine Partie Würze mit der Hefe vereinigt, und dann hie und da, nachdem diese Mischung schon in Gährung übergegangen ist, hie und da aber auch sofort die Hauptpartie nachsetzt. Die Hefenmenge beträgt pro 100 Liter Würze ½—¾ Liter dickbreiige Hefe. Nach 8—12 Stunden zeigt sich zuerst an der Oberfläche weisser Hefeschaum, nach weiteren 12 Stunden tritt deutliche Entwicklung von Kohlensäure ein und zeigt sich das Kräusen, wobei die neugebildete Hefe in Form von ringförmigen Bändern vom Rande des Gefässes nach der Mitte zu sich bewegt und hin und wieder untertaucht, eine Erscheinung, die 2—4 Tage fortdauert. Alsdann verliert sich die kräftige Wirkung wieder, und die Hefetheile setzen sich nach und nach zu Boden; auch sinkt die Temperatur, die im kräftigeren Gährungsstadium sich wesentlich steigerte, wieder und wird constant. Die Gährzeit schwankt gewöhnlich zwischen 8 und 14 Tagen; sie ist kürzer für die Jung- und Schenkbiere, länger für Sommer- und Lagerbiere.

Durch die Hauptgährung werden gewöhnlich ca. 50—75% des vorhandenen Extraktes vergährt, wovon etwa die eine Hälfte in Alkohol, die andere in Kohlensäure übergeht. Den Vergährungsgrad kann man deshalb auch mittelst des Saccharometers ermitteln, denn je weiter die Gährung vorschreitet, desto geringer wird die Saccharometeranzeige. Bei direktem Abspindeln des Bieres mittelst des Saccharometers erhält man jedoch nur den scheinbaren Vergährungsgrad, indem die Saccharometeranzeige nicht blos bedingt ist durch das vorhandene Extrakt, sondern auch durch den gebildeten Alkohol. Je mehr von dem letzteren vorhanden ist, um so geringer muss die Saccharometeranzeige ausfallen, und man erhält deshalb den wirklichen Vergährungsgrad mittelst des Saccharometers nur dadurch, dass man vorher den Alkohol durch Kochen entfernt und den dadurch entstandenen Gewichtsverlust der Probe wieder durch Wasser ersetzt.

Nach beendigter Gährung entfernt man die theilweise aus Harz bestehende Schaumdecke und zieht das Bier (grünes Bier, Jungbier) möglichst klar von der darunter befindlichen Hefeschicht ab. Letztere enthält in ihren mittleren Partien die beste Hefe (ca. 12—15% vom Malz), welche zum Anstellen neuer Würze benutzt wird. Der Rest (ca. 6—8% des Malzgewichtes) wird hie und da verkauft oder in den Spiritusbrennereien verwendet.

Die Nachgährung kommt in grossen Fässern, die in sehr kalt gehaltenen (2—5°) Kellern lagern, und in welche das Bier nach der Hauptgährung gebracht wird, zur Ausführung. Die Fässer sind im Innern entweder mittelst heissem Pech oder Harz ausgepicht oder auf andere Weise mittelst sogen. Fassglasur, einer Lösung von verschiedenen Harzen in Alkohol, mit einem harzigen Ueberzuge versehen. Je nach Beschaffenheit des Bieres und der Temperatur kommt

dasselbe in diesen Fässern nach etwa 1—8 Tagen in die Nachgährung, was sich durch Auftreten eines weissen Schaumes am offen gelassenen Spundloch zeigt. Dabei wird das Bier nach und nach heller und klarer, die Schaumbildung immer schwächer. Tritt kein Schaum mehr aus, so legt man den Spund blos lose auf und spundet jeweils nur etwa 8—14 Tage vor Gebrauch des Bieres dicht ab. Während dieser letzteren Zeit entwickelt sich dann noch eine hinreichende Menge Kohlensäure, um das Bier moussiren zu lassen. Die letzte Periode der Gährung, welche das Bier unmittelbar vor Gebrauch durchmacht, nennt man die stille Gährung; sie verläuft auch noch in den kleineren Fässchen, in welche das Bier aus den grossen Lagerfässern abgezogen wird, event. auch noch in den Flaschen; denn das Bier muss im Moment des Consums immer noch in ganz schwacher Gährung sich befinden.

Ueber die Menge der einzelnen Materialien sowie über die sonstigen beim Brauprocess beobachteten Verhältnisse giebt die folgende Zusammenstellung nach LINTNER über die Bereitung unserer wichtigsten Biere Aufschluss:

		Wasser								Saccharometer-Anzeige	
	Malzmenge	zum Maischen	Nachguss	Maximal-Maischtemperatur	Hopfenmenge	Dauer des Würzekochens	Anstelltemperatur	Menge der Hefe pro 100 Liter	Dauer der Gährung	beim Anstellen	nach der Hauptgährung
Braumethode	Klgr.	Liter	Liter		Klgr.	Stunden		Ccentim.	Tage	BALLING	BALLING
Wiener	100	247	280	72—74°	1·5	2	4—5°	375	14	13%	7%
Bayerische	100	374	236	75°	1·8	2	5°	500	10—12	13%	6·5%
Böhmische	100	264	264	74—75°	2·24	2	5°	500	10—18	10—12%	4·5—6%

Die mehr oder weniger dunkle Farbe des Bieres rührt von verschieden stark gedarrtem Malz her; bei je höherer Temperatur gedarrt wird, desto dunkler wird das Bier. Nicht selten jedoch erzeugt man aus hellem Malz dunkles Bier durch Zusatz einer geringen Menge stark gebrannten Malzes oder etwas Zuckercouleur.

Obergährige Biere. Dieselben unterscheiden sich in solche, die für sofortigen Consum bestimmt sind, wie z. B. die norddeutschen Weissbiere und die obergährigen Lagerbiere, zu welchen die englischen Biere (Porter, Ale etc.), auch einige belgische und böhmische Biere gehören. Während bei Bereitung der letzteren im Ganzen die gleichen Gährungsstadien, jedoch in rascherer Aufeinanderfolge zur Durchführung kommen wie bei den untergährigen Lagerbieren, machen die obergährigen Biere der ersteren Art nur die Hauptgährung durch, worauf sie sofort abgefüllt und also in stark gährendem, aber auch trübem und wenig haltbarem Zustand consumirt werden. Die Anstelltemperatur beträgt 12—18°. Der Gewichtsverlust der Würze beträgt bei untergährigem Bier etwa 5—6%, bei obergährigem 1—2%.

Zum Conserviren des Bieres bedient man sich in neuerer Zeit vielfach eines Zusatzes von Salicylsäure. Auch Benzoesäure, Calciumsulfit u. a. Chemikalien wurden genommen. Ehe jedoch die Untersuchungen über die Wirkungen dieser letzteren Stoffe auf den menschlichen Organismus abgeschlossen sind, ist in ihrer Verwendung Vorsicht geboten. Unschädlich und dabei sehr wirksam ist ohne Zweifel das sogen. Pasteurisiren des Bieres, wobei dasselbe zur Zerstörung der Fermente in luftdicht verschlossenen Gefässen auf ca. 60° erhitzt wird.

Die Bestandtheile des Bieres. Als Hauptbestandtheile gelten: Alkohol, Kohlensäure und Extrakt.

Der Alkoholgehalt der einzelnen Biere ist sehr verschieden, er ist abhängig von der Menge des zu seiner Bereitung verwendeten Malzes, ferner von der Art des Malzes (stark gedarrtes Malz giebt weniger Alkohol als schwach gedarrtes) und von dem beim Maischen, Kochen und Gähren eingehaltenen Verfahren. Leichte Biere enthalten 2—3%, gute und starke Lagerbiere im Allgemeinen zwischen 3 und 5 Gew.-% Alkohol, doch giebt es auch schwere Biere, die, wie beispielsweise die englischen Biere, erheblich mehr als 5% Alkohol enthalten.

Kohlensäure enthält das Bier 0·1—0·25 Gew.-%. Dieselbe ist im verschlossenen Gefäss unter Druck in dem Bier gelöst, entweicht aber theilweise und unter Aufschäumen, wenn das Bier verzapft wird; dieselbe trägt wesentlich zum guten frischen Geschmack des Bieres bei.

Extrakt. Die Menge desselben beträgt bei gewöhnlichen Bieren 4—6%, bei Export- und Bockbier 6—8%; es bedingt die Dicke des Bieres. Im Allgemeinen soll ein normales Bier ½—1% mehr Extrakt als Alkohol enthalten. In diesem Extrakt sind die Hauptbestandtheile: Dextrin und Röstgummi, welche die Hauptmenge desselben ausmachen, Maltose-Zucker 0·2—1%, selten mehr, Proteinstoffe und Peptone (Parapeptone), dieselben betragen 5—13% des Extraktgewichtes und bilden einen wichtigen Nährstoff des Bieres, Glycerin 0·05—0·30%, dasselbe soll unter keinen Umständen mehr als 4% der Extractivmenge betragen, organische Säuren (besonders Milchsäure, Essigsäure und Bernsteinsäure) 2—4% vom Extraktgewicht, ausserdem geringe Mengen von Harz, Bitterstoffen und Fett aus dem Hopfen, sowie Asche 0·2—0·4% mit mindestens 0·05% Phosphorsäure. Als Mittel aus einigen 100 Analysen der verschiedensten Biersorten ergiebt sich nach König die folgende mittlere gewichtsprocentische Zusammensetzung:

Wasser	Kohlensäure	Alkohol	Extrakt	Proteine und Peptone	Zucker	Dextrin und Gummi	Milchsäure	Glycerin	Asche	Phosphorsäure
Schenk- oder Winterbiere.										
91·81	0·228	2·565	4·988	0·811	0·442	2·924	0·116	0·202	0·200	0·026
Lager- oder Sommerbiere.										
90·71	0·218	3·000	5·612	0·491	0·872	4·390	0·128	0·218	0·223	0·030
Export- oder Bockbier.										
88·72	0·245	3·254	7·227	0·710	0·900	—	0·166	—	0·267	0·070

Das spec. Gewicht des Bieres bewegt sich im Allgemeinen zwischen den Grenzen 1·01 und 1·03.

Bestimmung der Hauptbestandtheile des Bieres.

Alkohol nach Lintner. Man destillirt aus einer Retorte im Oelbade unter Anwendung des Liebig'schen Kühlers aus 75 Cc. Bier gegen 50 Cc. in ein Piknometer à 50 Cc. ab, füllt bei 15·5 auf die Marke mit Wasser auf und bestimmt das Gewicht. Ist s das spec. Gew. des Bieres, D das Gewicht der 50 Cc. Destillat in Grammen, P die Anzahl Alkoholprocente für das gefundene spec. Gew. des Destillats nach untenstehender Tabelle von Fownes, so ergeben sich die Gewichtsprocente (A) Alkohol des Bieres nach der Gleichung:

$$A = \frac{D \times P}{75 \cdot s}$$

Tabelle zur Bestimmung der Gewichtsprocente an Alkohol in einer alkoholischen Flüssigkeit nach dem specifischen Gewichte derselben, von FOWNES

Gewichts-Procente an Alkohol	Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Gewichts-Procente an Alkohol	Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Gewichts-Procente an Alkohol	Specifisches Gewicht bei 15,5° C.
0,5	0,9991	34	0,9511	68	0,8769
1	0,9981	35	0,9490	69	0,8745
2	0,9965	36	0,9470	70	0,8721
3	0,9947	37	0,9452	71	0,8696
4	0,9930	38	0,9434	72	0,8672
5	0,9914	39	0,9416	73	0,8649
6	0,9898	40	0,9396	74	0,8625
7	0,9884	41	0,9376	75	0,8603
8	0,9869	42	0,9356	76	0,8581
9	0,9855	43	0,9335	77	0,8557
10	0,9841	44	0,9314	78	0,8533
11	0,9828	45	0,9292	79	0,8508
12	0,9815	46	0,9270	80	0,8483
13	0,9802	47	0,9249	81	0,8459
14	0,9789	48	0,9228	82	0,8434
15	0,9778	49	0,9206	83	0,8408
16	0,9766	50	0,9184	84	0,8382
17	0,9753	51	0,9160	85	0,8357
18	0,9741	52	0,9135	86	0,8331
19	0,9728	53	0,9113	87	0,8305
20	0,9716	54	0,9090	88	0,8279
21	0,9704	55	0,9069	89	0,8254
22	0,9691	56	0,9047	90	0,8228
23	0,9678	57	0,9025	91	0,8199
24	0,9665	58	0,9001	92	0,8172
25	0,9652	59	0,8979	93	0,8145
26	0,9638	60	0,8956	94	0,8118
27	0,9623	61	0,8932	95	0,8089
28	0,9609	62	0,8908	96	0,8061
29	0,9593	63	0,8886	97	0,8031
30	0,9578	64	0,8863	98	0,8001
31	0,9560	65	0,8840	99	0,7969
32	0,9544	66	0,8816	100	0,7938
33	0,9528	67	0,8793		

Alkohol und Extrakt mit Hülfe der Waage. a) Alkohol: Man entfernt durch Schütteln des Bieres die Kohlensäure, bestimmt das spec. Gew. mittelst Saccharometer oder Piknometer, wägt ein bestimmtes Quantum in einer Schale ab, verdampft auf $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{4}$ des Volums, verdünnt auf das ursprüngliche Gewicht mit Wasser und bestimmt wieder das spec. Gew. Ist s das spec. Gew. des von Kohlensäure befreiten Bieres, S das spec. Gew. der durch Einkochen von Alkohol befreiten, mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebrachten Flüssigkeit, $P =$ Alkoholprocente der FOWNES'schen Tabelle (s. oben) für $\frac{s}{S}$ so erhält man die Gewichtsprocente Alkohol (A) nach der Gleichung:

$$A = \frac{P}{S}$$

b) Den Extraktgehalt kann man nach dem spec. Gew. der von Alkohol befreiten, mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebrachten Flüssigkeit direkt auf der Tabelle von BALLING (s. Art Zucker) ablesen.

Alkohol und Extrakt ohne Anwendung der Waage: METZ'sche Bier-

probe. Das Bier wird durch Schütteln von der Kohlensäure befreit und das spec. Gew. mit einer besonders empfindlichen von 1·010—1·035 reichenden Araeometerspindel bestimmt. Davon misst man in einer Halbliterflasche 500 Cc., dampft in einem dem Apparate beigegebenen Messingkesselchen bis zur Marke ($\frac{1}{3}$—$\frac{1}{4}$ des Volumens) ein, giesst in die Halbliterflasche zurück, bringt mit Wasser wieder auf 500 Cc. und bestimmt wieder das spec. Gew. Temperatur für die Messungen: 14° R. Bezeichnet s das spec. Gew. des kohlensäurefreien Bieres, Σ das spec. Gew. des entgeisteten, mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Bieres, E den Extraktgehalt des Bieres in Gewichtsprocenten, P die Alkoholprocente nach FOWNES' Tabelle für $\frac{s}{\sigma}$, wobei σ das dem Extraktgehalt E entsprechende spec. Gew. bedeutet, so erhält man den Extraktgehalt E nach der Gleichung:

$$E = \frac{\Sigma \times \text{zugehörige Extraktprocente}}{s}$$

und den Alkoholgehalt A in Gewichtsprocenten nach:

$$A = \frac{P}{\sigma}.$$

Den Extraktgehalt für sich allein stellt man am sichersten fest durch Verdampfen einer Probe des Bieres in einer im Oelbade stehenden, auf 110° erhitzten Trockenröhre, durch die man trockene Luft hindurchleitet, bis das Gewicht des Rückstandes constant geworden ist. Aus dem Gewicht des Rückstandes ergiebt sich leicht der Prozentgehalt an Extrakt.

Zucker. Zur Bestimmung desselben wird das auf ca. 1 $\%$ Extraktgehalt verdünnte Bier mittelst FEHLING'scher Lösung titrirt. Man giebt 10 Cc. FEHLING'scher Lösung in eine Abdampfschale, setzt 30 Cc. Wasser zu und erhitzt zum Kochen. Dazu lässt man aus einer Bürette von dem auf ca. 1 $\%$ Extraktgehalt verdünnten Biere so lange zufliessen, bis die blaue Farbe der FEHLING'schen Lösung völlig verschwunden ist. Als Indikator zur Bestimmung des Endpunktes wendet man vortheilhaft die Tüpfelprobe mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz an, wobei mit den geringsten Mengen noch gelösten Kupfers rothbraune Färbung entsteht.

Das Dextrin wird zu seiner Bestimmung durch 6stündiges Erhitzen des angesäuerten Bieres in zugeschmolzenen Röhren oder Druckflaschen auf 110° in Zucker umgewandelt und dann mit FEHLING'scher Lösung titrirt. Man nimmt auf 20 Cc. Bier 3 Cc. 15 proc. Schwefelsäure. Subtrahirt man von dem so gefundenen Gesammtzucker den direkt ermittelten Zuckergehalt des Bieres, so ergiebt der Rest unter Berücksichtigung, dass 1 Gew.-Th. Zucker = 0·9 Gew.-Thln. Dextrin entspricht, den Dextringehalt.

Den Aschengehalt des Bieres ermittelt man durch Eindampfen von 100 Cc. Bier in einer Platinschale zur Trockne, Einäschern und Wägen des Glührückstandes. Selbstverständlich muss bei der Ausrechnung das spec. Gew. des Bieres in Rechnung gezogen werden. ENGLER.

Blei*) (1) Pb = 207. Das Blei wurde früher häufig mit Zinn verwechselt, ist aber den alten Griechen und Römern jedenfalls bekannt gewesen, wenn auch

*) 1) KERL, Grundriss der Metallhüttenkunde, 1881, pag. 1; BOLLEY-BIRNBAUM, Handbuch d. Technologie, Bd. 7; Metallurgie v. STÖLZEL, pag. 841; MUSPRATH-STOHMANN, Bd. I, pag. 1107. 2) STAS, Bull. acad. belg. [2], Bd. 10, pag. 295. 3) MARX, Schw. 57, pag. 193; STOLBA, DINGL. 164, pag. 371. 4) REICH, J. pr. Ch. 78, pag. 328 (Reductionstabelle auf 0°). 5) ST. CLAIRE-

erst PLINIUS jene Metalle schärfer unterschied und das von uns Blei genannte Metall mit *plumbum nigrum* zum Unterschied von *plumbum album* (Zinn) bezeichnete. Die Alchymisten belegten das Blei mit dem Zeichen des Saturnus.

Gediegenes Blei wurde in einigen indischen Mineralien vertheilt vorgefunden, ausserdem in einer Meteorsteinmasse, welche in der Wüste Tarapaca gefallen war. Weit wichtiger ist jedoch das häufige Vorkommen von Bleierzen, unter welchen das natürliche Schwefelblei, der Bleiglanz, ein im regulären System krystallisirendes, starkglänzendes, metallgraues Mineral, die erste Stelle einnimmt. Weissbleierz, natürliches Bleicarbonat, welches rhombische, meist farblose Krystalle bildet, wird ebenfalls in manchen Gegenden durch einfaches Niederschmelzen mit Kohle und Kalkzuschlag in Schachtöfen auf Blei verarbeitet.

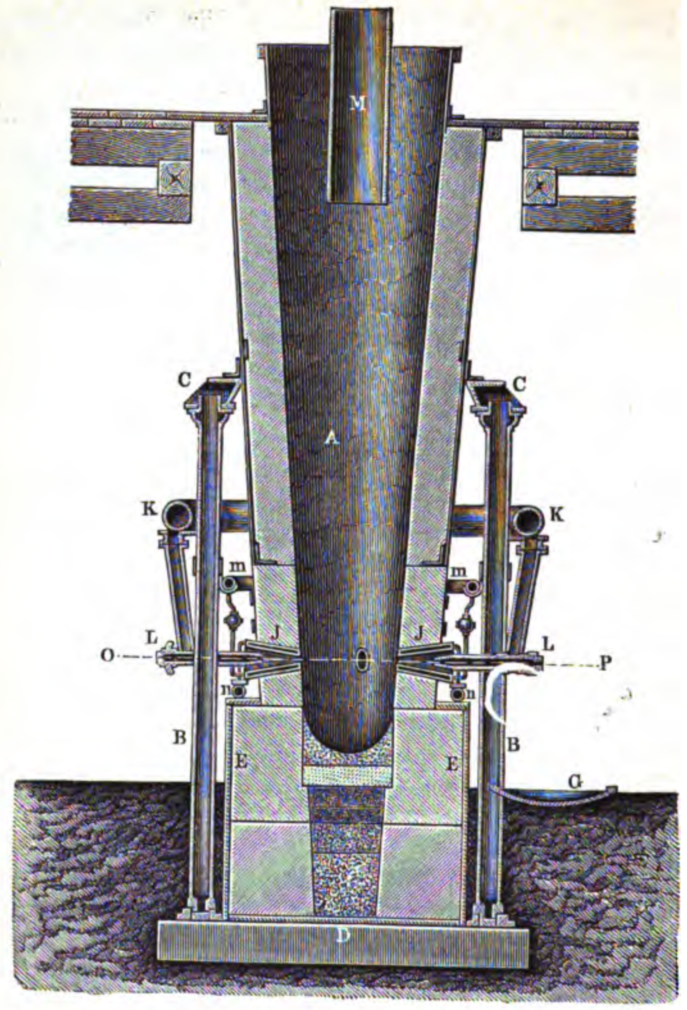
Zur hüttenmässigen Gewinnung des Bleis aus Bleiglanz werden verschiedene Methoden angewandt, für deren Auswahl die das Erz begleitenden Mineralien entscheidend sind. Ist das Material arm an fremden Metallsulfiden, aber reich an Kieselsäure oder Silicaten, so wird häufig die sogen. Niederschlagsarbeit angewandt, welche früher im Niederschmelzen des Erzes mit Eisenabfällen (Granulireisen) bestand; neuerdings aber dienen statt des Eisens meist Kiesabbrände der Schwefelsäurefabriken, Braun-, Roth- oder Spatheisenstein oder auch Eisenfrischschlacken und sonstige eisenhaltige Hüttenabfälle. Bei Anwendung von Eisen ist der Process der Theorie nach ein sehr einfacher, indem das Eisen das Schwefelblei zerlegt und neben metallischem Blei Schwefeleisen als geschmolzene Masse liefert. In der Praxis bietet das Verfahren aber wegen ungenügender Ausbeute und vermehrter Arbeit, welche die Ausnutzung des bleireichen Rückstandes (Steins) beansprucht, viele Schwierigkeiten und wird wohl mit der Zeit den anderen Methoden weichen müssen. Bei Anwendung von Eisenoxyd enthaltenden Zuschlägen treten noch complicirte Oxydationsprocesse hinzu.

Die Schmelzarbeit geschieht gewöhnlich in Schachtöfen.

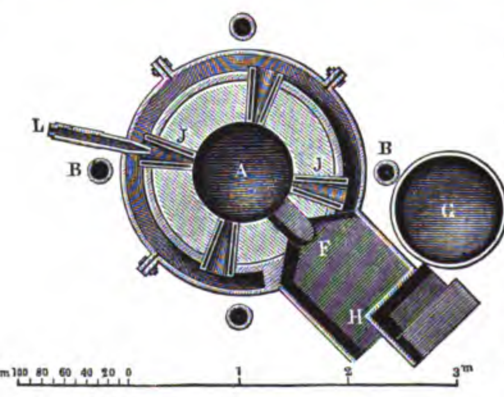
Die beistehenden Figuren zeigen einen freistehenden Rundschachtofen neuerer Construction (Fig. 52 und Fig. 53).

Auf dem Sohlstein *D*, welcher mit einer gusseisernen Platte überdeckt ist, befindet sich ein aus feuerfestem Mauerwerk hergestellter Ring *E*, dessen innere Höhlung mit Schlacken und darüber geschichteten Ziegelbrocken ausgefüllt ist. Oberhalb des Mauerringes erhebt sich die nur im unteren Theil aus feuerfesten Ziegeln gebaute Ofenwand, welche von einem, durch vier eiserne Säulen

DEVILLE, Compt. rend. 40, pag. 769. 6) STAS, Bull. Acad. belg., Bd. 10, pag. 298. 7) MARIGNAC, Arch. phys. nat., Bd. I, pag. 209. 8) DUMAS, Ann. chim. phys. [3] 55, pag. 129. 9) BERZELIUS, POGG. 19, pag. 300. 10) TURNER, Ann. 13, pag. 14. 11) LONGCHAMP, Ann. chim. phys. 34, pag. 105. 12) DULONG, Schw. 17, pag. 229; BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. 54, pag. 264; J. pr. 2, pag. 162; PELOUZE, Ann. chim. phys. 79, pag. 108; J. pr. 25, pag. 486. 13) NÖGGERATH, Deutsche geolog. Ges. 6, pag. 675; POGG. Ann. 100, pag. 128. 14) FREMY, Compt. rend. 15, pag. 1109. 15) PAYEN, Ann. chim. phys. [4] 8, pag. 302. 16) SCHABUS, Wien. Acad. Ber. 1850, pag. 456. 17) GMELIN-KRAUT's Handb., Bd. III, pag. 245. 18) HAUSMANN, Göttinger Abh. 4, Jahresber. 1850, pag. 26; COTTA, Min. Jahrb. 1850, pag. 432. 19) LANG, Sv. Acad. Handling. 1860, Jahresber. 1862, pag. 100. 20) GMELIN-KRAUT's Handb., Bd. III, pag. 261. 21) Ibid., pag. 235. 22) C. SCHULTZ, POGG. 133, pag. 137. 23) KÜHN, Arch. Pharm. [2] 50, pag. 281. 24) THÉNARD, Traité de chim. 6 Ed. III, pag. 158. 25) BENSON, DINGL. 74, pag. 223. 26) KERSTEN, POGG. 55, pag. 118. 27) MOSER, Wien. Acad. Ber. 1849, pag. 85.



(Ch. 52.)



(Ch. 53.)

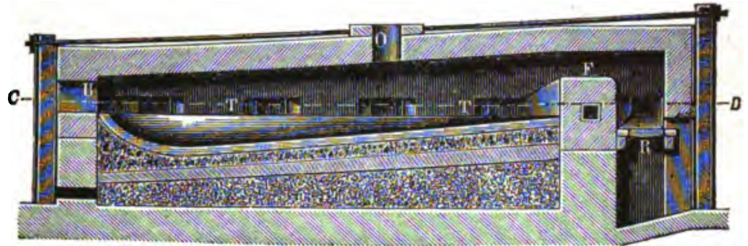
gestützten Mantel aus Eisenblech umschlossen ist. Etwas über der Herdsohle ist die Ofenwand von vier sogen. Formen durchbohrt, d. h. von beiderseits offenen, konischen Röhrenstücken, welche doppelwandig sind und fortwährend von Kühlwasser durchflossen werden. Letzteres fliesst aus dem ringförmig gebogenen Rohr in die Formen ein.

Durch diese Formen werden die Düsen *L* eingeführt, welche den Gebläsewind aus der Windleitung *K* dem Ofen zuleiten. Die Höhe des Ofenschachtes von den Formen bis zur »Gicht« (oberster Theil des Schachtes) beträgt 5·6 Meter, die Weite des Schachtes ist an der Gicht 1·68 Meter, an den Formen 0·9 Meter. In der Gicht ist ein weites Blechrohr *M* eingesetzt, welches die Ofengase nach den Flugstaubkammern leitet, in welchen sich mitgerissene Oxyde etc. absetzen.

Durch das Stichloch und eine Rinne, (Fig. 53, kann das Metall ausfliessen. *F* stellt den Vorherd, *G* den Stichtiegel und *H* die sogen. Schlackentrift dar, in welche die Schlacke abgelassen wird.

Bleiglanz, welcher wenig fremde Sulfide enthält und zugleich arm an Kieselsäure ist, wird durch eine »Röstarbeit« zunächst theilweise oxydirt,

wozu die durch Walzen in kleine Körner zerdrückten Erze auf der Sohle eines Flammofens (Fig. 54) während 4 Stunden unter Umarbeiten zu rösten sind. Der in Tarnowitz z. B. angewandte Ofen ist 5·07 Meter lang und 2·77 Meter breit; seine Sohle ist nächst dem hinteren Herdende am tiefsten, und diese Stelle, der »Sumpf«, steht in Verbindung mit dem »Stichherd« *S*. Die Herdsohle ist aus aufgeschmolzenen Herdfrischschlacken gebildet, unter welchen Ziegel und Sand schichtenweise übereinander gelagert sind. Die auf dem langen Roste *R* erzeugten Flammen schlagen über die durch einen Luftkanal gekühlte Feuerbrücke *F* und oxydiren das erweichte Erz. Die



(Ch. 54.)

(Ch. 55.)

Gase ziehen durch die Schlitze des Fuchses *U* in ein System von Flugstaubkammern und von hier in die Esse. Ist die Oxydation genügend vorgeschritten, so wird durch vermehrtes Schüren die Reactions- und Schmelzperiode herbeigeführt, wobei die Masse flüssiger wird und schon nach 1 Stunde der erste Abstich des im Sumpfe angesammelten Bleis erfolgen kann. Nach siebenstündiger Schmelzzeit ist bei einer Beschickung von 3750 Kilo Erz nach 5 Abstichen die Arbeit beendigt.

Kieselsäurereicher und mit fremden Sulfiden vermischter Bleiglanz wird am besten in Schachtöfen verarbeitet, welche dem bei der Niederschlagsarbeit erwähnten ähnlich construirt, aber mit 6—8 Gebläseformen versehen sind. Das Rösten geschah früher häufig auf offenen Haufen, doch werden hierbei die flüchtigen Produkte verloren, während in den immer mehr in Gebrauch kommenden Röstöfen, welche entweder Flammöfen oder Schachtöfen mit continuirlichem Betrieb sind, nicht nur die schweflige Säure zur Schwefelsäurefabrikation benutzt werden kann, sondern auch eine gleichmässigere Abröstung erreicht wird.

Bei der Röstung verwandelt sich das Schwefelblei z. Th. zu Bleioxyd PbO, Bleisulfat $PbSO_4$ und metallischem Blei. Wird nun später niedergeschmolzen, (event. unter Zusatz von Kalk und Kohle), so wirken Bleioyd und Bleisulfat auf unverändertes Schwefelblei und bewirken nach den Gleichungen: $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$ resp. $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$ die Abscheidung metallischen

Bleis. Ein Theil des Erzes bildet jedoch einen an Schwefelblei reichen »Bleistein«, der später von Neuem geröstet und verschmolzen wird.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene rohe Blei führt den Namen »Werkblei«; es enthält viele fremde Metalle, insbesondere reichert sich in ihm der Gold- und Silbergehalt des Erzes an und lohnt häufig die Abscheidung. Zu diesem Zweck wird das Werkblei auf einem »Treibherd« in Bleioxyd überführt, indem man einen stärkeren Luftstrom, von einem Gebläse geliefert, direkt auf das geschmolzene Metall leitet. Das Oxyd bildet eine leicht flüssige Decke, welche abgezogen wird und nach dem Erkalten zu einer gelbbraunen, glänzenden Masse (Bleiglätte) erstarrt. (Abtreiben des Bleis.) Die fremden Metalle, insbesondere Gold und Silber, bleiben auf dem Boden des kesselförmigen Herdes zurück. Die Glätte wird durch einfaches Niederschmelzen mit Holzkohlen, Steinkohlen oder Coaks in Schachtöfen zu Metall reducirt, welches dann den Namen »Frischblei« führt. In der Regel wird Letzteres noch »raffinirt«, indem man es auf der Sohle eines Flammofens schmilzt und während einiger Stunden einem schwachen Gebläseluftstrom aussetzt, welcher vorwiegend die fremden Substanzen oxydirt, die sich in einer Kruste ansammeln und continuirlich abzuziehen sind. Das so »raffinirte Blei« wird in Formen gegossen und in den Handel gebracht. Ist das Frischblei noch verhältnissmässig reich an Silber, so unterliegt es dem sogen. Pattinsoniren (s. bei Silber).

Chemisch reines Blei erhält man nach STAS (2) in folgender Weise: Bleizuckerlösung wird mit sehr dünn ausgewalzten Bleiblättern bei 40 bis 50° digerirt, wodurch sich das gelöste Silber und Kupfer abscheidet. Die filtrirte Flüssigkeit ist mit verdünnter Schwefelsäure zu fällen, das entstandene Bleisulfat hierauf durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat in Bleicarbonat zu überführen und rein auszuwaschen. Ein Theil dieses Carbonats wird durch Erhitzen in einem Platingefäss in Bleioxyd überführt, das übrige Carbonat aber mit einer zur Lösung unzureichenden Menge an verdünnter Salpetersäure zum Sieden erhitzt und nun das Bleioxyd eingetragen, welches die Ausfällung des Eisenoxyds bewirkt. Die kochend filtrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniumcarbonat gefällt und hierauf das ausgewaschene und getrocknete Bleicarbonat durch Schmelzen mit Cyankalium in einem unglasirten Porzellantiegel reducirt. Das geschmolzene Metall muss eine convexe Oberfläche zeigen wie das Quecksilber, andernfalls ist es noch unrein.

Das geschmolzene Blei lässt sich durch langsames Erkalten und Ausfliessenlassen des noch nicht erstarrten Theils durch die mit einem glühenden Eisenstab durchbohrte Decke in regulären Octaedern krystallisirt erhalten, welche oft dem Salmiak ähnlich, farnkrautartig zusammengewachsene Aggregate bilden (3). Auch aus der wässrigen Lösung der Bleisalze lässt sich das Blei in Krystallblättern erhalten, wenn ein Zinkstab in jene Lösung eingehängt (Bleibaum) oder ein galvanischer Strom durch dieselbe geleitet wird.

Das Blei ist bei gewöhnlicher Temperatur weich und auf Papier abfärbend; mit dem Messer lässt es sich schneiden, auch kann es dünn ausgewalzt, nicht aber zu dünnem Draht gezogen werden. Durch öfteres Schmelzen an der Luft wird das Blei härter; auch ein geringer Gehalt an fremden Metallen, an Antimon, Arsen oder Schwefel ertheilt dem Blei grössere Härte. Die Farbe des chemisch reinen Bleis ist weisser als die bläulichgraue des gewöhnlichen Metalls. Das spec. Gew. des reinen Bleis ist nach REICH (4) bei 0° 11·370; dasjenige des sehr langsam erkalteten Metalls ist nach DEVILLE (5) 11·254, dasjenige des in Wasser gegossenen Bleis aber 11·363. Der Schmelzpunkt des Bleis wurde zwischen 326

und 334° gefunden. Bei starker Rothgluth beginnt das Blei zu verdampfen und gelangt bei Weissgluth in lebhaftes Kochen.

Das Atomgewicht des Bleis ist von STAS (6) zu 206·918 und 206·934 (O = 16; N = 14·044) gefunden worden; MARIGNAC (7) fand 207·04; DUMAS (8) 207·10, BERZELIUS (9) 207.12 und 207·16; TURNER (10) 207·22 und LONGCHAMPS (11) 207·30. Nach L. MEYER und SEUBERT ist das wahrscheinlichste Atomgewicht 206·39.

In seinen Verbindungen tritt das Blei zwei- und vierwerthig auf.

Oxyde des Bleis.

Mit Sauerstoff bildet das Blei folgende Verbindungen: Pb_2O, PbO, Pb_3O_4, Pb_2O_3 und PbO_2.

Bleisuboxyd, Pb_2O,

bildet sich beim Erhitzen von oxalsaurem Blei auf 300° bei abgehaltener Luft (12). Unter Entwicklung eines aus Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehenden Gasgemisches geht das weisse Bleisalz in ein sammtschwarzes Pulver über, welches erst nach völligem Erkalten aus dem Gefäss herausgenommen werden darf, da sonst Selbstentzündung an der Luft eintritt. Bei Luftabschluss stark erhitzt zerfällt das Suboxyd in ein Gemenge von Bleioxyd und Blei, während es bei Luftzutritt erwärmt lebhaft erglüht und unter langsamem Weiterglimmen völlig in gelbes Bleioxyd übergeht. Salze vermag die Verbindung nicht zu bilden, denn bei der Behandlung mit verdünnten Säuren oder Alkalilaugen werden nur Oxydverbindungen gebildet, während sich metallisches Blei in Pulverform abscheidet.

Bleioxyd, PbO.

Als Naturprodukt wurde das Bleioxyd in Zomelahuacan bei Veracruz (13) gefunden. Künstlich bildet es sich leicht durch Oxydation des metallischen Bleis und durch Zersetzung mancher seiner Salze. Wird Blei an der Luft geschmolzen, so überzieht es sich mit einer grauen Haut, welche bei längerem Erhitzen in ein gelbes Pulver, Bleioxyd, übergeht. An feuchter Luft oxydirt sich das Blei ebenfalls, aber es entsteht in Folge der Anwesenheit von Wasser und Kohlensäure Bleihydroxyd und basisches Carbonat. Bei Weissgluth vermag das Blei auch direkt das Wasser zu zersetzen und in Bleioxyd überzugehen. Durch Erhitzen von Bleisuboxyd an der Luft, durch gelindes Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Blei oder von Bleihydroxyd wird ebenfalls Bleioxyd erhalten.

Zur Gewinnung reinen Oxyds eignet sich die Zersetzung des Carbonats oder Nitrats am besten, wobei so lange erhitzt wird, als noch Gase entweichen. Im Grossen erhält man ungeschmolzenes Bleioxyd durch Abziehen der beim oxydirenden Schmelzen des metallischen Bleis an der Oberfläche gebildeten gelben Haut. Auch bei der Darstellung von Natriumnitrit durch Erhitzen von Blei mit Chilisalpeter wird Bleioxyd als Nebenprodukt gewonnen. Das gemahlene und geschlämmte Produkt führt den Namen Massicot. Das beim Abtreiben des Werkbleis (s. o.) zur Gewinnung der in demselben enthaltenen Edelmetalle entstehende Bleioxyd ist in Folge der hohen Temperatur geschmolzen und erstarrt nach dem Abfliessen zu einer glänzenden, blättrigen Masse, welche Bleiglätte genannt und auf Blei verschmolzen oder nach dem Mahlen und Schlämmen in den Handel gebracht wird. Bei raschem Abkühlen wird hellgelbe Glätte, sogen. Silberglätte erhalten, bei langsamerem Erkalten aber rothgelbe Glätte, sogen. Goldglätte. Die Glätte enthält ebenso wie Massicot in der Regel Bleikörner, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Kieselsäure und sonstige Verunreinigungen. Sie dient zur Fabrikation von Mennige, Bleizucker, Bleiweiss, Chromgelb, Bleikrystallglas, Flintglas, ferner zu Bleiglasuren für Töpferwaaren und zur Herstellung von Oelfirnissen.

Das Bleioxyd kann sowohl durch langsames Erkalten des geschmolzenen Oxyds als auch durch Abscheidung aus seiner Lösung in Natronlauge in rhombischen Krystallen erhalten werden. Auch die Niederschläge, welche Bleisalzlösungen mit überschüssigem Alkali oder Ammoniak liefern, gehen bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit in krystallinisches Oxyd über. Die kleinen Kryställchen besitzen oft würfelähnlichen Habitus und eine gelbe, rothe, grünliche oder weisse Farbe. Beim Erhitzen wird das Bleioxyd braunroth, nimmt aber beim Erkalten eine röthlich gelbe Farbe an; bei Rothgluth schmilzt es und verflüchtigt sich ein wenig in der Weissglühhitze. Spec. Gew. 9·2092—9·363. Geschmolzen gewesenes Oxyd hat 9·50 spec. Gew. In verdünnter Salpetersäure löst sich Bleioxyd leicht, etwas schwieriger in Essigsäure. Concentrirte Salzsäure verwandelt es in schwer lösliches Bleichlorid, $PbCl_2$, Schwefelsäure in fast unlösliches Bleisulfat, $PbSO_4$. In erwärmter Kali- oder Natronlauge löst sich Bleioxyd auf; Schwefelwasserstoff überführt das Oxyd in schwarzes Schwefelblei, Jodwasserstoff in gelbes Bleijodid. Durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd wird lockeres Bleioxyd schon bei einer 100° nicht sehr übersteigenden Temperatur zu Metall reducirt, Bleiglätte, d. i. geschmolzen gewesenes Oxyd ist dichter und reducirt sich daher erst bei 310°. Kohle bewirkt bei schwacher Glühhitze die Reduktion des Bleioxyds vollständig, auch Cyankalium oder metallisches Natrium scheidet Blei aus ihm ab.

Bleitetroxyd, Mennige, Pb_3O_4.

Die Mennige, auch rothes Bleioxyd genannt, findet sich zuweilen als Naturprodukt, aber durch secundäre Wirkung aus anderen Bleierzen entstanden. Künstlich kann man sie darstellen durch längeres Erhitzen des Bleioxyds auf 450° (dunkle Rothgluth) oder durch Erhitzen eines Gemenges aus 2 Mol. Bleioxyd und 1 Mol. Bleisuperoxyd in verschlossenem Gefäss auf 450°. Ein Hydrat des Tetroxyds erhielt Frémy in Form eines gelben Niederschlags, als er eine Lösung von bleisaurem Kalium und eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge vermischte. Beim Erhitzen ging der Niederschlag unter Wasseraustritt in rothe Mennige über.

Im Grossen geschieht die Gewinnung der Mennige durch 24stündiges Erhitzen fein gepulverten Massicots auf dem Herde eines Flammofens bei freiem Luftzutritt.

Bleiglätte oxydirt sich ihres dichteren Zustandes wegen am langsamsten und unvollkommensten, am sichersten erfolgt die Umwandlung bei solchem Oxyd, das durch Erhitzen von Bleiweiss erhalten wird. Ein besonders reines Bleitetroxyd wird durch Erhitzen von reinem Bleioxyd mit Natronsalpeter und chlorsaurem Kalium auf dunkle Rothgluth gewonnen, während die käufliche Mennige alle Verunreinigungen der zu ihrer Darstellung verwendeten Glätte und viel unverändertes Bleioxyd enthält.

Die Mennige ist ein scharlachrothes Pulver, das sich beim Erhitzen dunkelroth, dann fast schwarz färbt, beim Erkalten aber wieder die rothe Farbe annimmt. Spec. Gew. 8·62—9·08.

An oxydirbare Substanzen überträgt die Mennige leicht einen Theil ihres Sauerstoffes und geht dabei zunächst in Bleioxyd über. Durch starkes Glühen zerfällt sie in gleichem Sinn. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure zerlegen das Tetroxyd in unlösliches braunes Bleisuperoxyd, PbO_2, und in sich lösendes Bleioxyd. Conc. Schwefelsäure bewirkt in der Wärme die Bildung von Bleisulfat unter Abscheidung von Sauerstoff. Wenig Chlorwasser-

stoffsäure erzeugt Chlorblei und Bleisuperoxyd, ein Ueberschuss der Säure verwandelt das Superoxyd unter Chlorentwicklung ebenfalls in Chlorblei. Eisessig (Essigsäurehydrat) löst dagegen die Mennige ohne Sauerstoffabscheidung völlig auf und aus der dunkelbraunen Flüssigkeit fällen Alkalien einen gelbrothen Niederschlag, der sich in Eisessig wieder zur ursprünglichen Flüssigkeit löst. Die Eisessiglösung zeigt stark oxydirende Eigenschaften: schweflige und arsenige Säure überführt sie in höhere Oxydationsstufen; Schwefelblei wird zu Bleisulfat oxydirt, Indigolösung wird gebleicht, Guajactinktur gebläut und Blei, Kupfer und Quecksilber werden durch sie in Oxyde verwandelt.

Die Mennige findet als rothe Farbe vielfache Verwendung; sie dient ferner ihrer oxydirenden Eigenschaften wegen in der Firnissfabrikation und wird zur Herstellung von Bleikrystall- und optischem Glas, sowie zur Erzeugung des sogen. Mennigkittes verwendet, welcher aus Mennige und Leinöl besteht und zum Kitten von Metallgegenständen, die der Wärme ausgesetzt werden sollen, vielfache Anwendung findet.

Bleisesquioxyd, Pb_2O_3.

Aus alkalischer Bleioxydlösung fällt unterchlorigsaures Natrium einen bräunlich gelben, wasserhaltigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein rothgelbes Pulver darstellt, das nach WINKELBLECH der Formel Pb_2O^3 entsprechend zusammengesetzt ist. Bei Glühhitze zerfällt die Verbindung in Sauerstoff und Bleioxyd, spaltet sich aber bei der Behandlung mit Säuren in sich lösendes Bleioxyd und niederfallendes Bleisuperoxyd.

Das Sesquioxyd ist also nicht fähig correspondirende Salze zu bilden. Kalte Chlorwassersfoffsäure vermag das Sesquioxyd zu einer gelben Flüssigkeit zu lösen, aus welcher Alkalien das gelbe Oxyd wieder ausfällen; aber nach wenigen Minuten schon zersetzt sich die salzsaure Lösung von selbst und es tritt Chlorblei und freies Chlor auf.

Bleisuperoxyd, Bleihyperoxyd, PbO_2.

Das natürlich vorkommende Bleisuperoxyd, Schwerbleierz genannt, bildet eisenschwarze sechsseitige Säulen mit Pyramiden combinirt; künstlich lässt sich das Bleisuperoxyd durch Digestion von Mennige mit verdünnter Salpetersäure erhalten, wobei salpetersaures Blei in Lösung geht und Bleisuperoxyd zurückbleibt.

Eine billigere Darstellungsmethode besteht in der Erhitzung feingepulverten Bleizuckers (Bleiacetats) mit einem Ueberschuss von klarer Chlorkalklösung, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nicht mehr geschwärzt wird, also kein Blei mehr enthält. Der braune, aus Bleisuperoxyd bestehende Niederschlag ist hierauf zu waschen und zu trocknen.

Bleisuperoxyd bildet sich auch bei der Electrolyse von Bleisalzlösungen, wobei es sich in krystallinischen Schuppen am positiven Pol abscheidet; ausserdem bildet es sich bei der Digestion von Bleioxyd mit Chlorwasser, beim Einleiten von Chlorgas zu in Wasser suspendirtem Bleicarbonat, ferner durch Schmelzen von 4 Thln. aus Bleicarbonat dargestelltem lockerem Bleioxyd mit 1 Thl. chlorsaurem und 8 Thln. salpetersaurem Kalium, worauf die erkaltete Masse mit Wasser und verdünnter Salpetersäure auszuziehen ist. Endlich entsteht auch Bleisuperoxyd beim Kochen von Bleihydroxyd mit überschüssiger Kalilauge und einer concentrirten Lösung von Ferridcyankalium.

Das künstlich dargestellte Bleisuperoxyd bildet ein schwarzbraunes oder rothbraunes Pulver vom spec. Gew. 8·9 bis 9·19; es wird durch das Licht oder

gelinde Wärme mit der Zeit in Sauerstoff und Mennige zerlegt, bei stärkerem Erhitzen bleibt nur Bleioxyd zurück. Die leichte Abgabe des Sauerstoffs macht das Bleisuperoxyd zu einem wichtigen, auch in der Technik vielfach benutzten Oxydationsmittel. Mit leicht brennbaren Stoffen, z. B. rothem Phosphor oder Schwefel zusammengerieben bewirkt es Entzündung, mit gelbem Phosphor tritt sogar Explosion ein. Von Salpetersäure oder kalter Schwefelsäure wird das Superoxyd nicht verändert, beim Erhitzen mit Schwefelsäure entweicht jedoch Sauerstoff und es bildet sich Bleisulfat. Chlorwasserstoffsäure giebt mit Bleisuperoxyd sofort Chlorblei und freies Chlor, aus Jodkaliumlösung scheidet es Jod ab; in Schwefligsäuregas erglüht es und geht in Bleisulfat über. Ferrocyankalium wird in verdünnter Lösung durch Bleisuperoxyd bei zeitweiligem Neutralisiren des sich bildenden Kaliumhydroxyds mit Kohlensäure vollständig in Ferridcyankalium übergeführt. In alkalischer concentrirter Lösung findet eine Reaction im umgekehrten Sinne statt (s. o.).

In der Technik findet das Bleisuperoxyd zur Fabrikation der an einer mit amorphem Phosphor bestrichenen Reibfläche entzündbaren Streichhölzer sowie zur Herstellung ganz phosphorfreier Feuerzeuge vielfache Verwendung; ebenso auch als Oxydationsmittel in der Farbentechnik.

Beim Glühen von Bleisuperoxyd mit Kali soll nach FREMY (14) ein bleisaures Kalium entstehen, dessen Lösung aus anderen Metalllösungen Niederschläge liefert, welche als bleisaure Salze zu bezeichnen sind.

Hydroxyde.

Bleihydroxyd (Bleioxydhydrat), $Pb(OH)_2$, scheidet sich als weisser, aus mikroskopischen Kryställchen bestehender Niederschlag ab, wenn die Lösung eines Bleisalzes mit Alkalilauge oder Ammoniak versetzt wird. Im letzteren Fall kann es bei längerem Verweilen unter der 20—25° warmen Flüssigkeit auch in grösseren Octaedern erhalten werden (15). Auf 130° erhitzt entlässt das Bleihydroxyd etwas Wasser und wird bei 145° ganz in wasserfreies Oxyd überführt. Alkalilaugen lösen das Hydroxyd leicht, Ammoniak vermag es nicht aufzulösen.

Bleisalze.

Die löslichen Bleisalze entstehen durch Auflösen des Oxyds, Hydroxyds oder Carbonats in den betreffenden verdünnten Säuren; Bleinitrat wird auch durch Behandeln des metallischen Bleis mit Salpetersäure erhalten. Die unlöslichen Bleisalze stellt man durch Fällung eines in Wasser gelösten Bleisalzes mit einem Alkalisalz der betreffenden Säure dar.

Haloidsalze.

Bleichlorid, Chlorblei, $PbCl_2$, kommt als Mineral »Cotunnit« im Krater des Vesuv vor und bildet sich beim Zusammentreffen von Bleioxyd oder in wassergelösten Bleisalzen mit Chlorwasserstoffsäure. Aus den Bleisalzlösungen fällen auch lösliche Metallchloride z. B. Chlornatrium das Chlorblei aus. Metallisches Blei wird von Salzsäure erst in der Wärme langsam angegriffen.

Das Chlorblei bildet ein in Wasser schwer lösliches Krystallpulver, welches aus siedendem Wasser in weissen, seideglänzenden Nadeln oder Blättchen, die dem rhombischen System angehören, krystallisirt (16).

Am wenigsten löslich ist das Chlorblei in schwach salzsäurehaltigem Wasser (1 Th. in 1636 Th.), die wässrige Lösung wird daher durch Salzsäure gefällt. Concentrirte Salzsäure löst dagegen Chlorblei reichlich, bei Wasserzusatz wird

aus solcher Lösung das meiste Chlorblei wieder ausgefällt. Alkohol löst dasselbe nur sehr wenig.

Noch unter der Glühhitze schmilzt das Chlorblei zu einer weisslichen, beim Erkalten erstarrenden, hornartig schneidbaren Masse (Hornblei).

Alkalische Laugen und Ammoniak überführen das Chlorblei in ein basisches Chlorid von der Formel $PbCl_2 \cdot 3PbO \cdot 4H_2O$; dieselbe Verbindung entsteht auch aus Bleioxyd und Kochsalzlösung. In wasserfreiem Zustand werden derartige Oxychloride beim Zusammenschmelzen von Chlorblei mit Bleioxyd erhalten, z. B. die Verbindungen $PbCl_2 \cdot PbO$ und $PbCl_2 \cdot 2PbO$.

Diese Oxychloride finden sich auch fertig gebildet in der Natur vor und bilden weisse oder gelbe Krystalle. Mit dem Namen »Casseler Gelb« wird ein Oxychlorid des Bleis belegt, welches durch Schmelzen eines aus Bleioxyd, Bleicarbonat oder Mennige und Salmiak bestehenden Gemisches dargestellt wird und ungefähr der Formel $PbCl_2 \cdot 7PbO$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Bleibromid, Bromblei, $PbBr_2$, wird analog dem Bleichlorid aus Bleioxyd und Bromwasserstoff oder einer Bleisalzlösung und Bromkalium dargestellt und bildet ein weisses Krystallpulver, das aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt erhalten wird. Bleibromid schmilzt bei starkem Erhitzen zu einer rothen Flüssigkeit, wobei es an der Luft allmählich in gelbes Oxybromid $PbBr_2 \cdot PbO$ übergeht (17).

Bleijodid, Jodblei, PbJ_2. Aus der Lösung eines Bleisalzes wird durch Jodwasserstoff oder lösliche Jodide, z. B. Jodkalium, Bleijodid als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt goldglänzende, sechsseitige Blättchen oder Säulen bildet. Auch durch Auflösen von Blei oder Schwefelblei in Jodwasserstoffsäure wird Jodblei erzeugt. Dasselbe färbt sich beim Erhitzen erst ziegelroth, dann rothbraun, nimmt aber beim Erkalten die gelbe Farbe wieder an. In starker Hitze schmilzt es unter Abgabe von Jod, und der Rückstand löst sich nur noch theilweise in Wasser, wobei ein Oxyjodid zurückbleibt. Kochender Aether entzieht dem Jodblei einen Theil des Jods und erzeugt ebenfalls ein unlösliches, blassgelbes Oxyjodid. Zur Lösung erfordert das Jodblei 1235 Theile kaltes oder 194 Theile kochendes Wasser und liefert eine farblose Lösung. Concentrirte Jodalkalimetalllösungen wie z. B. Jodkaliumlösung nehmen beträchtliche Mengen an Jodblei auf, doch wird dasselbe beim Verdünnen mit Wasser wieder abgeschieden.

Oxyjodide des Bleis, $PbJ_2 \cdot PbO$ und $PbJ_2 \cdot 2PbO$, entstehen auch beim Fällen von Jodkaliumlösung mit einem grossen Ueberschuss an essigsaurem Blei oder Bleiessig; die Verbindung $PbJ_2 \cdot 3PbO \cdot 2H_2O$ bildet sich beim Fällen einer siedenden, wässrigen Jodbleilösung mit Ammoniak.

Chlorojodide des Bleis oder Doppelverbindungen aus Chlorblei und Jodblei, z. B. $2PbCl_2 \cdot PbJ_2$ und $PbCl_2 \cdot PbJ_2$, entstehen beim Vermischen der Lösungen von Chlorblei und Jodnatrium oder Jodblei und Chlorammonium oder heisser Salzsäure und bilden gelbe Krystallnadeln.

Fluorblei, Bleifluorid, $PbFl_2$. Blei wird von Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen. Bleihydroxyd oder Bleicarbonat werden aber leicht durch Flusssäure in Fluorblei überführt, welches durch Eintrocknen der Masse und starkes Erhitzen von überschüssiger Flusssäure zu befreien ist. Weisses, schmelzbares Pulver, schwer löslich in Wasser und in Flusssäure. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas wird Fluorblei reducirt und von Schwefelsäure unter Bildung von Fluorwasserstoff leicht zersetzt. Eine Verbindung von der Formel $PbFl_2 \cdot PbCl_2$ kann durch

Fällen von Fluornatriumlösung mit kochender Chlorbleilösung als weisses Pulver erhalten werden.

Bleisulfid, Schwefelblei, PbS.

Der Bleiglanz, das wichtigste Bleierz, besteht aus Schwefelblei. Künstlich lässt sich diese Verbindung auf trockenem Wege sowohl durch Erhitzen von Ble oder Bleioxyd mit Schwefel, als auch durch Reduction von Bleisulfat durch Glühen mit Kohle oder im Wasserstoffstrom erhalten; auf nassem Weg wird Schwefelblei beim Zusammentreffen von Bleisalzen oder deren Lösungen mit Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien, Ammoniumsulfid, Schwefelcalcium etc gebildet und stellt dann ein amorphes, braunschwarzes Pulver dar. (In salzsäurehaltiger Bleilösung oder Chlorbleilösung bewirkt wenig Schwefelwasserstoff zunächst die Bildung eines rothen, etwa der Formel $3PbS \cdot 2PbCl_2$ entsprechend zusammengesetzten Niederschlages, welcher mit einem Ueberschuss des Fällungsmittels in schwarzes Bleisulfid übergeht). In reguläre Krystalle kann das amorphe Schwefelblei durch Sublimation bei Luftabschluss überführt werden; auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorblei bei hoher Temperatur, beim Glühen von Bleioxyd in Schwefelkohlenstoffdampf oder selbst auf nassem Weg bei Zusatz von Schwefelwasserstoff zu einer viel Salpetersäure enthaltenden Bleisalzlösung kann in Würfeln krystallisirtes Schwefelblei erhalten werden.

In Würfeln krystallisirter Bleiglanz findet sich auch gelegentlich als zufälliges Hüttenprodukt (18).

Der Bleiglanz bildet dunkelgraue, reguläre Krystalle, welche sehr starken Metallglanz besitzen und sich mit grösster Leichtigkeit den Würfelstücken parallel spalten lassen. Spec. Gew. der Krystalle ist 7·25 bis 7·7. Härte = 2·5. An der Luft erhitzt oxydirt sich das Schwefelblei unter Entwicklung von Schwefligsäuregas und Bildung von Bleioxyd und Bleisulfat. In Wasserstoffgas geglüht wird Schwefelblei allmählich zu Blei reducirt, ebenso giebt ein Gemenge von 1 Mol. Schwefelblei mit 2 Mol. Bleioxyd beim Glühen metallisches Blei unter Entwicklung von Schwefligsäuregas. Eisen scheidet aus Schwefelblei in der Glühhitze Blei aus und bildet Schwefeleisen. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig auf Bleisulfid ein und liefert Bleinitrat, Schwefel und Bleisulfat. Concentrirte Salzsäure löst Schwefelblei beim Erhitzen unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Chlorblei.

Selenblei, PbSe. Natürlich als Clausthalit, ein dem Bleiglanz ähnliches Mineral. Durch Zusammenschmelzen von Blei mit Selen künstlich als graue Masse darstellbar.

Salpetrigsaures Blei. Bleinitrit.

Das normale Salz, $Pb(NO_2)_2 + H_2O$, wird durch Zusammenreiben von Silbernitrit mit Chlorblei unter Zusatz von wenig Wasser und Verdunsten der Lösung erhalten (19). Gelbe Säulen oder Blättchen. Die Lösung zersetzt sich beim Verdampfen in der Wärme.

Basische Bleinitrite werden durch Kochen von Bleinitratlösung mit Blei erhalten; so die Verbindung $Pb(NO_2)_2 \cdot 3PbO + H_2O$, welche bei 12 stündigem Kochen entsteht, wobei die Flüssigkeit sich zunächst gelb färbt, später aber farblos wird und beim Erkalten blassrosenrothe oder weisse, zu Sternen vereinigte Nadeln jener Verbindung abscheidet. Die anfangs gebildete gelbe Flüssigkeit liefert gelbe, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems. Diese können als $Pb(NO_2)_2 + Pb(NO_3)_2 + 5PbO + 3H_2O$ angesehen werden. Bei gleichem Verfahren bilden sich auch noch andere ähnliche Verbindungen, welche theils gelb, theils orangeroth gefärbt sind.

Salpetersaures Blei. Bleinitrat.

Das normale Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$, entsteht beim Auflösen von Blei, Bleioxyd oder Bleicarbonat in Salpetersäure und Krystallisiren der Lösung. Ist letztere neutral, so sind die Krystalle milchweiss, wasserhelle Krystalle werden aus einer freie Salpetersäure enthaltenden Lösung gewonnen. Die Krystalle sind regulär; Octaeder vorherrschend. Zur Lösung erfordert 1 Thl. Bleinitrat $7\frac{1}{2}$ Thle. kaltes Wasser und erzeugt dabei bedeutende Temperaturerniedrigung. Aus der Lösung schlägt Salpetersäure das Salz nieder. Bleinitrat verknistert beim Erhitzen und spaltet sich in Bleioxyd und Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure) (20).

Basische Nitrate, z. B. $Pb(NO_3)_2 + 5PbO$ oder $Pb(NO_3)_2 + 2PbO$, werden bei Digestion des normalen Salzes mit Ammoniak oder durch Fällen von Bleiessig mit salpetersaurem Kalium erhalten und bilden weisse, in Wasser schwer lösliche, aber z. Thl. daraus krystallisirbare Verbindungen, welche beim Erhitzen gelb werden.

Chlorsaures Blei, Bleichlorat, $Pb(ClO_3)_2 + H_2O$. Aus Bleicarbonat und Chlorsäure darstellbar. Weisse, monokline Blättchen.

Ueberchlorsaures Blei, Bleiperchlorat, $Pb(ClO_4)_2 + 3H_2O$. Durch Auflösen von Bleicarbonat in Ueberchlorsäure darzustellen. Sehr leicht lösliche Nadeln.

Bromsaures Blei, Bleibromat, $Pb(BrO_3)_2 + H_2O$. Analog den vorigen darstellbar. Weisse Krystalle.

Jodsaures Blei, Bleijodat, $Pb(JO_3)_2$. Aus Bleilösungen durch Jodsäure oder jodsaures Kalium als weisses Pulver fällbar.

Ueberjodsaures Blei, Bleiperjodat, $Pb(JO_4)_2$, analog dem Jodat durch überjodsaures Kalium zu fällen. Weisses Pulver.

Unterschwefligsaures Blei. Thioschwefligsaures Blei, PbS_2O_3, fällt als weisser Niederschlag aus, wenn eine Bleilösung mit unterschwefligsaurem Natrium, $Na_2S_2O_3$, vermischt wird. Schwärzt sich beim Erhitzen und liefert Schwefelblei, Bleisulfat, Schwefel und Schwefligsäuregas. Bei Luftzutritt erhitzt verbrennt das Salz mit schwacher Flamme und wird neuerdings, mit sauerstoffreichen Stoffen vermischt, zur Herstellung phosphorfreier Zündhölzchen benutzt.

Schwefligsaures Blei, Bleisulfit, $PbSO_3$.

Aus Bleisalzlösungen und schwefligsaurem Natrium darzustellen. Weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Schwefelsaures Blei (21). Bleisulfat. Normales Sulfat, $PbSO_4$, oder Bleivitriol kommt als ein meist aus Bleiglanz entstandenes Mineral natürlich vor. In Form eines weissen, schweren Pulvers entsteht es beim Erhitzen von Blei mit concentrirter Schwefelsäure oder bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder irgend einer Sulfatlösung zu der Lösung eines Bleisalzes. Bleioxyd und verdünnte Schwefelsäure liefern ebenfalls Bleisulfat, ebenso entsteht es beim Zusammentreffen von Bleisuperoxyd mit schwefliger Säure.

In klein krystallisirtem Zustand kann das Sulfat durch Zusammenschmelzen von Chlorblei mit Kaliumsulfat und Ausziehen mit Wasser, oder bei sehr allmählichem Vermischen einer Bleilösung mit einer Sulfatlösung erhalten werden. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Das Bleisulfat ist isomorph mit Schwerspath und Coelestin. In der Glühhitze schmilzt das Bleisulfat unzersetzt und wird durch Wasserstoff oder Kohle zu Schwefelblei reducirt; dabei zersetzt sich letzteres z. Thl. mit unangegriffenem Bleisulfat und liefert metallisches Blei und Schwefligsäuregas: $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$.

Auch durch Eintauchen einer Zinkplatte in einen aus Bleisulfat und Wasser hergestellten Teig wird die Abscheidung von Blei bewirkt, welches aber als schwammige Masse zurückbleibt.

Es löst sich in 22800 Thln. kalten Wassers, ist aber leicht löslich in Ammoniaksalzen, namentlich im Acetat und Tartrat, auch Alkalilaugen lösen das Sulfat völlig auf, Alkalicarbonatlösungen überführen es in Bleicarbonat. Concentrirte Salpeter- oder Salzsäure lösen Bleisulfat ein wenig, concentrirte Schwefelsäure löst es gleichfalls (Bleigehalt der in Bleipfannen abgedampften Schwefelsäure des Handels), bei Wasserzusatz wird es aus dieser Lösung bis auf Spuren wieder ausgefällt. —

Ein saures Bleisulfat, $PbH_2(SO_4)_2 + H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung des normalen Sulfats in conc. Schwefelsäure ab (22).

Basisches Bleisulfat, $PbSO_4 + PbO$, entsteht durch Digestion des normalen Salzes mit Ammoniaklösung. Weisse, krystallinische Masse; schwer löslich in Wasser (23).

Unterphosphorigsaures Blei, Bleihypophosphit, $PbP_2H_4O_6$. Aus Bleicarbonat und wässriger unterphosphoriger Säure. Weisse, schwer lösliche, rhombische Krystalle.

Phosphorigsaures Blei, Bleiphosphit, $PbPHO_3$. Durch Fällen einer Bleisalzlösung mit phosphorigsauren Alkalien oder Neutralisation von wässriger phosphoriger Säure mit Bleicarbonat darzustellen. Weisses Pulver.

Phosphate des Bleis. Phosphorsaures Blei. Orthophosphorsaures Blei. Bleiorthophosphat.

Gesättigtes Orthophosphat, $Pb_3(PO_4)_2$, entsteht durch Fällung von Bleiacetatlösung mit $\frac{2}{3}$ gesättigtem orthophosphorsaurem Natrium, Na_2HPO_4. Bei dieser Reaction wird Essigsäure abgeschieden; wendet man aber statt des Bleiacetats Bleinitrat an, so mischt sich dem Niederschlag auch die folgende Verbindung bei.

$\frac{2}{3}$ gesättigtes Orthophosphat, $PbHPO_4$ oder $Pb_2H_2(PO_4)_2$, wird durch Fällen einer kochenden Bleinitratlösung mit wässriger Phosphorsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten.

$\frac{1}{3}$ gesättigtes oder saures Bleiorthophosphat, $PbH_4(PO_4)_2$, kann aus dem vorigen Salz durch Auflösen in Phosphorsäure dargestellt werden.

Pyro- und Metaphosphate des Bleis sind durch Fällung einer Bleisalzlösung mit den betreffenden Alkaliphosphaten zu erhalten.

Borsaures Blei. Bleiborat.

Das borsaure Blei, $PbB_2O_4 \cdot H_2O$, scheidet sich beim Vermischen kalter concentrirter Lösungen von Bleinitrat und Borax und Digestion des Produkts mit Ammoniaklösung als weisses Pulver aus.

Saures Borat, $2PbO \cdot 3B_2O_3 + 4H_2O$, wird aus Bleilösungen und überschüssiger Boraxlösung erhalten.

Ein Salz, $PbO \cdot 2B_2O_3 + 4H_2O$, entsteht aus dem vorigen durch Kochen mit Borsäurelösung.

Alle diese Borate schmelzen in der Glühhitze zu farblosen, stark lichtbrechenden Gläsern. Auch durch Zusammenschmelzen von Bleiglätte mit Borsäure in verschiedenen Verhältnissen werden Bleigläser erhalten, welche um so gelblicher sind, je mehr Blei sie enthalten und um so härter, je grösser der Gehalt an Borsäure ist (S. STRASS).

Kohlensaures Blei. Bleicarbonat.

Normales Bleicarbonat, $PbCO_3$, findet sich in der Natur im rhombischen System krystallisirt als Weissbleierz (isomorph mit Arragonit, Strontianit, Witherit und Kalisalpeter), kann aber auch künstlich durch Fällen der Lösung eines normalen Bleisalzes mit einem Ueberschuss an Alkalicarbonat erhalten werden, doch mischen sich leicht basische Carbonate bei. Aus verdünnter Bleiacetatlösung fällt Kohlensäure das normale kohlensaure Blei als weissen krystallinischen Niederschlag.

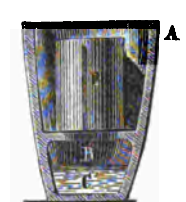
Eine Lösung von Bleioxyd in Wasser wird durch Kohlensäure getrübt, bei Ueberschuss an Kohlensäure wird die Flüssigkeit wieder klar, was die Bildung eines sauren Carbonats wahrscheinlich macht, doch ist Bleicarbonat in kohlen-

säurehaltigem Wasser nur sehr wenig löslich. In der Glühhitze geht das Bleicarbonat unter Kohlensäureverlust in Bleioxyd über.

Basisches Carbonat, $2PbCO_3 + PbO + H_2O$, bildet den wesentlichen Bestandtheil des sogen. Bleiweisses, welches auf verschiedene Art bereitet werden kann. Durch Fällen einer Bleiessiglösung (Lösung von basischem Bleiacetat) mit Kohlensäure scheidet sich ein Theil des gelösten Bleis in Form jener Verbindung als weisser Niederschlag aus. Die über demselben befindliche Flüssigkeit kann von neuem mit Bleioxyd gesättigt werden und zur weiteren Bleiweissgewinnung dienen, so dass die Essigsäure abgesehen von unvermeidbaren Fabrikationsverlusten immer wieder zurückgewonnen wird.

Die bei dieser Art der Bleiweissfabrikation (sogen. französische Methode von THÉNARD und ROARD) (24) nöthige Kohlensäure wird durch Verbrennen von Kohle für sich oder mit Kalkstein erzeugt. In Brohl verwendet man die aus dem Boden strömende Kohlensäure. Nach einer anderen Fabrikationsmethode (sogen. englische Methode von BENSON) (25) werden 100 Thle. fein gemahlene Bleiglätte mit der Lösung von 1 Thl. Bleizucker zu einem Teig angerührt und dieser unter Umrühren mit Kohlensäure in Berührung gebracht, bis kein Gas mehr aufgenommen wird. Das Produkt wird dann mit mehr Wasser gemahlen und geschlämmt, wobei Kupfer und Eisen als Acetate in Lösung gehen und entfernt werden können. Bei diesem Process ist anzunehmen, dass das Bleioxyd sich nach und nach mit Bleiacetat zu basischem Satz verbindet und aus dieser Verbindung durch die Kohlensäure als Carbonat abgeschieden wird, denn Bleiglätte wird für sich allein von Kohlensäure kaum angegriffen.

Bei der holländischen Methode der Bleiweissfabrikation werden spiralförmig gebogene Bleiplatten in Thontöpfe eingesetzt, auf deren Boden etwas roher Essig sich befindet. Die mit Bleiplatten bedeckten Töpfe werden in grosser Anzahl neben- und übereinandergestellt (Fig. 56) und ganz mit Pferdemist überschichtet. Die in dem Miste eintretende Fäulniss erzeugt Wärme und Kohlensäure; die Essigsäure verdampft langsam, bildet über dem Blei eine Kruste von basischem Acetat, welches durch die eindringende Kohlensäure allmählig in Bleiweiss umgewandelt wird. Nach Verlauf vieler Wochen wird die Bleiweissschicht von den Bleispiralen abgeklopft, worauf die Spiralen zu einer neuen Operation dienen. In neuerer Zeit hat man das Mistbad weggelassen und die Töpfe durch geheizte Kammern ersetzt und Kohlensäure eingeleitet.

P


(Ch. 56.)

Auch durch Fällen einer Bleiessiglösung mit einem ganz geringen Ueberschuss an Soda scheidet sich (nach HOCHSTETTER) die Verbindung $2PbCO_3 + PbO + H_2O$ aus.

Das Bleiweiss, welches annähernd obiger Formel entspricht, aber nicht ganz constante Zusammensetzung zeigt, bildet eine dichte, schwere Masse, welche von allen weissen Farben am meisten Deckkraft besitzt, aus lauter runden oder ovalen Körnchen besteht und bei 155° alles Wasser verliert; bei 183° beginnt Kohlensäure auszutreten.

Legirungen des Bleies mit Antimon.

Eine annähernd der Formel $Pb_{18}Sb$ entsprechende, sechsseitige Säulen bildende Legirung wurde als Hüttenprodukt gefunden (26).

Alle an Antimon reichen Legirungen sind blättrig oder krystallisirt. Die Verbindung Pb_2Sb verliert selbst beim Weissglühen kein Antimon; antimonreichere Legirungen entlassen in der Glühhitze einen Theil des Antimons.

Eine Legirung aus gleichen Theilen Blei und Antimon ist spröde und blättrig, eine solche aus 3 Thln. Blei und 1 Thl. Antimon ist hart aber ductil. Ein gutes Letternmetall enthielt nach MOSER (27) 77·9 % Blei und 21·88 % Antimon und besass ein spec. Gew. von 9·54.

Legirungen des Bleies mit anderen Metallen s. bei diesen.

Analytisches Verhalten der Bleiverbindungen.

Alle Bleiverbindungen geben mit Soda auf der Kohle in der Reductionsflamme des Löthrohres geschmolzen ein Bleikorn, welches durch seine Dehnbarkeit, Weichheit und abfärbende Eigenschaft charakterisirt ist. Die Kohle beschlägt sich rings um das Metallkorn mit einem gelben Anflug von Bleioxyd.

Die normalen löslichen Bleisalze röthen blaues Lakmuspapier und werden durch Glühhitze zersetzt. Alle, auch die unlöslichen Bleiverbindungen gehen beim Zusammentreffen mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder Alkalisulfiden in schwarzes Schwefelblei über.

Bleisalze werden aus saurer wie aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Bei zu grossem Säureüberschuss tritt die Fällung erst bei Verdünnung mit Wasser ein. HCl haltige Bleilösung oder Chlorbleilösung scheidet mit wenig Schwefelwasserstoff zunächst einen rothen Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei ab, der bei weiterem Schwefelwasserstoffzusatz in Schwefelblei übergeht. Das entstehende Bleisulfid ist in verdünnten Säuren, Alkalilaugen, in den Lösungen der Schwefelalkalien und des Cyankaliums unlöslich. Heisse Salpetersäure zerlegt das Schwefelblei und scheidet Schwefel aus.

Salzsäure und lösliche Metallchloride bewirken in concentrirten Bleisalzlösungen die Fällung eines aus Chlorblei bestehenden, schweren, weissen Niederschlags.

Schwefelsäure und lösliche Sulfate fällen aus Bleisalzlösungen schwefelsaures Blei als in Wasser und besonders in schwefelsäurehaltigem Wasser fast unlöslichen weissen Niederschlag.

Alkalilaugen und Ammoniak schlagen basische Salze nieder; die weissen Niederschläge lösen sich in Kali oder Natronlauge, nicht in Ammoniak.

Natriumcarbonat fällt basisches Bleicarbonat als weissen Niederschlag.

Chromsaures oder dichromsaures Kalium bewirkt in Bleisalzlösungen die Fällung von gelbem Bleichromat (Chromgelb), welches in verdünnter Salpetersäure schwer löslich, in Alkalilauge aber leicht löslich ist.

Die quantitative Bestimmung des Bleis geschieht gewöhnlich durch Wägen des aus der Verbindung dargestellten Bleisulfats, mitunter kann das Blei auch als Bleioxyd, Bleichromat, Chlorblei oder Schwefelblei gewogen werden. Chlor-, Brom- und Jodblei können auch durch Wasserstoffgas bei schwacher Glühhitze zu metallischem Blei reducirt und als solches bestimmt werden.

Zur Bestimmung als Bleisulfat bringt man die Substanz in Lösung und fällt mit verdünnter Schwefelsäure völlig aus, mischt dann das doppelte Volumen an Weingeist zu, lässt absitzen, filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und glüht mit der Vorsicht, dass keine reducirenden Gase mit dem Sulfat in Berührung kommen.

In organischen Bleiverbindungen kann das Blei direct durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen bestimmt werden.

Soll das Blei als Chromat gefällt werden, so darf die Lösung keine freie Mineralsäure enthalten; es ist daher nöthig, essigsaures Natrium zuzufügen.

Nach der Fällung mit Kaliumbichromat in gelinder Wärme wird der Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Trocknen bei gleicher Temperatur gewogen.

Die Bestimmung des Bleis als Bleisulfid lässt sich sowohl in sauren, als neutralen oder alkalischen Lösungen ausführen. Der Gehalt der Lösung an freier Säure soll nicht zu gross sein, sonst fällt das Bleisulfid erst beim weiteren Verdünnen mit Wasser vollständig aus. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird am besten unter Zusatz von etwas Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht und als Bleisulfid gewogen. Auch kann man den Niederschlag durch rauchende Salpetersäure und nachherigen Schwefelsäurezusatz in Bleisulfat überführen und dieses nach dem Glühen auf die Wage bringen. HEUMANN.

Bleicherei.*) Durch das Bleichen bezweckt man die Beseitigung von färbenden Stoffen aus Natur- oder Kunstprodukten meist vegetabilischen oder animalischen Ursprungs. Nur in den seltensten Fällen kann dies vermittelst eines mechanischen Waschprocesses durch blosses Auslaugen der färbenden Substanzen erreicht werden; man ist vielmehr genöthigt, chemische Processe zu Hülfe zu nehmen, durch welche die Farbstoffe entweder zerstört oder doch in eine Form

---

*) Handbücher, Monographièn etc.: KURRER, Die Kunst zu bleichen. Nürnberg 1831. JOCLÉT, Handbuch der Bleichkunst. Leipzig 1878. A. KIELMAYER, Die Entwicklung d. Färberei, Druckerei u. Bleicherei. Ausgsburg 1879. JOCLÉT, Handbuch der gesammten Wollenfärberei. Leipzig 1878. PRÜFER, Die Wollen u. Halbwollen-Stückfärberei etc. Leipzig 1878. W. SCHMIDT, Die Seidenfärberei. Zürich 1878. W. CROOKES, a pratical Handbook of Dyeing etc. London 1874. J. NAPIER, a Manual of Dyeing. London 1875. J. HEIM, Appretur der Baumwollenwaaren. Stuttgart 1868. DÉPIERRE (deutsch von BÖTSCH), Die Waschmaschinen etc. Wien 1883. Zeitschriften: M. REIMANN's Färberzeitung, Organ für Färberei, Druckerei u. Bleicherei. Berlin. WEIGEL's Musterzeitung für Färberei, Druckerei u. Bleicherei. Leipzig. »The Textile Coloriste.« Journal of Bleaching etc. Manchester. »Bull. d. l. Societé industrielle de Mulhouse.« Mulhouse. Einzelne Abhandlungen: 1) ODLNIG, Handb. d. Chem. I, pag. 59. WOLTERS, Journ. f. pract. Chem. 1874, pag. 128. LIMPACH, Chem. Centralbl. 1876, pag. 257. LUNGE u. SCHÄPPI, DINGL. Journ. 237, pag. 63. SCHÄPPI, Auszug aus d. Inaug. Dissertat. in WAGNER's Jahresber. 1881, pag. 281. 2) J. KOLB, DINGL. Journ. 191, pag. 351. SCHUNCK, DINGL. Journ. 188, pag. 496. 3) C. BEYRICH, Deutsche Ind.-Ztg. 1878, pag. 391, siehe auch JOCLÉT, Zeitschr. f. Textilindustrie I, pag. 45. 4) J. KOLB, DINGL. Journ. 187, pag. 55. 5) LEUCHS, DINGL. Journ. 157, pag. 134. 6) ENGLER, Histor. krit. Uutersuchungen über d. Ozon. Leipzig 1879. 7) HEEREN, KARMARSCH u. HEEREN, Technisch. Wörterb. I, Aufl. 1, pag. 272. 8) BARNETT u. STADE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, pag. 827. 9) BOLLEY u. JOKISCH, Schweiz. Polyt. Zeitschr. 1866, pag. 120. OLIVER, GRANTHAM, SINNOK u. LEVERSON, Engl. Patent 1873. 10) ORIOLI, DINGL. Journ. 157, pag. 155. 11) VARRENTRAPP, DINGL. Journ. 158, pag. 316. 12) v. DIENHEIM u. BROCHOCKY, Chem. Ztg. 1879, pag. 383. 13) J. A. ENGELER, D. R. P. 12127. 14) Deutsche Ind.-Ztg. 1866, pag. 355. 15) Deutsche Ind.-Ztg. 1867, pag. 362. 16) DINGL. Journ. 195, pag. 554. 17) CLEMENT, Industrieblätter 1880, pag. 341. 18) MULDER, POGGEND. Annal. 37, pag. 594. 19) CRAMER, Inaug. Dissertat. Zürich 1863. 20) BOLLEY, DINGL. Journ. 124, pag. 449. 21) TABOUNIN u. LEMAIRE, Bull. soc. chim. 1866; 2, pag. 429. 22) R. WAGNER, DINGL. Journ. 136, pag. 313. 23) HESSLER, Musterztg. f. Färberei etc. 1878, pag. 218. 24) R. MEYER, Zeitschr. f. d. chem. Grossgew. III, pag. 651. 25) GIRAZDONI, Engl. Pat. 1879, No. 3359. 26) BIDTEL, Deutsche Ind.-Ztg. 1879, pag. 279. 27) WAGNER's Jahresber. 7, pag. 602; 9, pag. 627; 20, pag. 400. 28) P. EBELL, Ind.-Blätter 1882, pag. 1. Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1882, pag. 621. 29) T. J. SMITH, Ber. der deutsch. chemisch. Ges. 1876, pag. 723. 30) WAGNER's Jahresber. 10, pag. 587. 31) Ibid. 15, pag. 642. 32) Ibid 10, pag. 588.

umgewandelt werden, welche die nachherige mechanische Trennung von dem bisherigen Träger gestattet. Letzterer darf selbstverständlich durch die Bleichoperationen keine merkliche Veränderung in seiner mechanische und chemischen Struktur erleiden.

Je nach der Struktur der zu bleichenden Stoffe sind die Bleichmittel verschieden zu wählen, denn nicht bloss zeigen die Stoffe gegenüber den verschiedenen Bleichmitteln sehr verschiedene Widerstandsfähigkeit, sondern auch die färbenden Substanzen unterliegen der bleichenden Wirkung der einzelnen Bleichmittel in sehr verschiedenem Grade. Immer aber soll die färbende Substanz durch das Bleichmittel zerstört oder für die nachfolgende Beseitigung auf mechanischem Wege vorbereitet werden, ohne dass der Träger derselben erheblich afficirt wird. Die chemischen Processe, deren man sich dabei bedient, sind vielfach Oxydationsprocesse, seltener kommen Reduktionsprocesse oder anderweitige chemische Processe zur Anwendung.

Die Bleichmittel, welche für die verschiedenen Materialien zur Anwendung kommen, sind ausser der atmosphärischen Luft, die in der Rasenbleiche ausgedehnte Anwendung findet, für die vegetabilische Faser insbesondere Chlorkalk, auch freies Chlor in Form von Chlorgas oder Chlorwasser, seltener unterchlorigsaure Salze (eau de Labarraque oder »Chlornatron« und eau de Javelle), endlich ausnahmsweise übermangansaure und chromsaure Salze, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Für die thierische Faser, welche vermittelst Chlorkalk etc. nicht gebleicht werden kann, weil sie durch Chlor energisch angegriffen, auch gelb gefärbt wird, kommt fast ausnahmslos die schweflige Säure zur Anwendung und zwar meist in Gasform, seltener in wässriger Lösung oder in Form von schwefligsauren Salzen des Natrons, Kalkes etc. Uebermangansäure, Chromsäure, Ozon etc. lassen sich ebenfalls zum Bleichen gewisser Stoffe animalischen Ursprungs verwenden. Als Bleichmittel sind des ferneren vorgeschlagen: Chlorozon (ein Gemisch von Chlornatrium, Soda und Natriumhypochlorit), Bariumsuperoxyd, Bleikammerkrystalle, unterschwefligsaures Natron, Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff u. a. m. Zum Entfärben von gelösten Stoffen wie Rohrzucker, Traubenzucker etc. sowie von Fetten, von Paraffin, Ceresin etc, dient endlich die Thierkohle.

Der Chlorkalk, auch Bleichkalk oder Bleichpulver genannt, enthält gewöhnlich zwischen 30 und 40 % Chlor, welches durch Zersetzen mittelst Säuren frei gemacht werden kann. Die bleichende Wirkung mit Chlorkalk in sauren Flüssigkeiten beruht deshalb lediglich auf freiem Chlor. Letzteres wirkt beim Bleichprocess jedoch nicht, wie man früher annahm, direkt auf die Farbstoffe ein, bildet vielmehr mit dem immer anwesenden Wasser freien Sauerstoff ($H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$), welcher *in statu nascendi* die Zersetzung der färbenden Stoffe bewirkt (die Annahme der Bildung von Ozon ist weder nothwendig noch auch gerechtfertigt). Wahrscheinlich tritt dabei nach Kolb (2) der Sauerstoff mit dem Farbstoff zu einer farblosen Verbindung zusammen, die nachher ausgewaschen werden kann. Doch ist auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass theilweise eine weitergehende Zersetzung des Farbstoffes eintritt. Damit durch das auftretende Chlor nicht auch eine Zerstörung der zu bleichenden Fasern selbst eintritt, muss der Chlorkalk immer in ganz verdünntem Zustande angewendet werden (spec. Gew. 1·0025—1·03). Als zersetzende Säure wird meistens Schwefelsäure oder Salzsäure, nach dem Patent von C. Beyrich auch Oxalsäure angewendet. Kolb (4) zeigte übrigens, dass der Chlorkalk schon

ohne jeden Säurezusatz bleichend auf die Pflanzenfaser einwirkt. Analog wie beim Chlorkalk ist die Wirkung des gasförmigen und in Wasser gelösten Chlors, sowie der eben genannten unterchlorigsauren Salze. Auch bei Anwendung der Uebermangansäure, der Mangansäure, der Chromsäure, bezw. deren Salze, sowie des Ozons und des Wasserstoffsuperoxyds beruht die bleichende Wirkung auf frei werdendem Sauerstoff.

Ganz anders dagegen muss nach LEUCHS die Wirkung der schwefligen Säure aufgefasst werden (5). Dieselbe verbindet sich mit den färbenden Stoffen zu farblosen Verbindungen, die, in Wasser und in alkalischen Laugen löslich, mittelst der letzteren also aus den Stoffen entfernt werden können. Durch Schwefelsäure und andere stärkere Säuren kann die Verbindung der schwefligen Säure mit dem Farbstoff wieder zersetzt und letzterer regenerirt werden (Farbstoff der Rosen, Nelken etc.), ebenso durch Chlor, Jod, viel Weingeist und Schwefelwasserstoff, welch letzteres beweist, dass bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf den Farbstoff nicht auch gleichzeitig ein Reductionsvorgang stattgefunden haben kann. Nicht regenerirt wird dagegen der Farbstoff der Wolle aus seiner Verbindung mit schwefliger Säure durch Schwefelsäure, was man dadurch erklären kann, dass die entstehende Verbindung mit Schwefelsäure ebenfalls wenig gefärbt ist.

Mit dem Bleichprocess in Verbindung steht beinah immer eine Reinigung der betreffenden Stoffe von Substanzen, die neben den Farbstoffen darin abgelagert sind, und deren Natur und Menge bei den verschiedenen Materialien wie Hanf, Flachs, Baumwolle, Wolle etc. sehr verschieden sind. Sowohl die Beseitigung dieser Beimischungen, welche durch Vorarbeiten geschieht, die dem Bleichprocess vorausgehen, als auch die eigentliche Entfärbungsarbeit verlangt eine sehr verschiedenartige Behandlungsweise der einzelnen Stoffe.

Bei Hanf und Flachs wird noch vielfach die sogen. Rasenbleiche angewendet. Dabei kocht man die Zeuge wiederholt abwechselnd mit alkalischen Flüssigkeiten und mit Säuren und breitet sie zwischen hinein auf Rasenplätzen an der Luft aus. Hier haben wir es sehr wahrscheinlich mit einer Ozonwirkung zu thun, bei welcher das in der Luft enthaltene Ozon theils direkt, theils durch Lösung in der Feuchtigkeit der Stoffe oxydirend anf die Farbstoffe einwirkt. Inwieweit hierbei auch das bei der Verdunstung von Wasser, sowie das beim Wachsthum der Pflanzen sich entwickelnde Ozon zur Wirkung kommt, ist noch nicht entschieden. Ebenso wissen wir auch noch nicht, ob bei der Rasenbleiche das Wasserstoffsuperoxyd der Luft eine Rolle spielt. Wahrscheinlich sind jedoch alle diese Momente von Bedeutung (6).

Da die Fasern von Hanf und Flachs im rohen Zustande neben der Cellulose bis zu 36 % fremde Bestandtheile, insbesondere Pectose, Eiweiss, Pflanzenschleim, harzartige, wachsartige, fettige und anorganische Stoffe, sowie stickstoffhaltige Farbstoffe enthalten, so müssen hier dem Bleichprocess ganz besondere Reinigungsarbeiten vorausgehen. Die erste Vorbereitungsarbeit schliesst sich meist direkt an die eigentlich landwirthschaftliche Arbeit an und wird von den betreffenden Feldbesitzern selbst durchgeführt. Sie besteht in dem sogen. Rotten, Rösten oder Rötzen, wobei man die Pflanze entweder an der Luft liegend dem Thau und dem Regen aussetzt oder einige Zeit unter Wasser hält. Durch den dabei eintretenden Gährungs-, bez. Fäulnissprocess geht die Pectose in Pectin und Pectinsäure über, deren Reste nach der mechanischen Trennung der Faser vom Holz des Stengels und der Umarbeitung derselben in Garn oder Gewebe leichter zu

entfernen sind. Die erste Operation, welche in der Bleicherei selbst zur Ausführung kommt, besteht in dem Bäuchen oder Bücken der Leinwand. Dabei wird die letztere in einem schwachen alkalischen Bad von Potasche oder Soda, Aetznatron, Kalk oder auch Kalk und Soda einige Zeit gekocht. Als Apparat dienen entweder eiserne Kessel mit direkter Feuerung oder geschlossene Kessel mit Dampfheizung und auf Ueberdruck eingerichtet. Durch die alkalischen Laugen gehen die Pectinstoffe grösstentheils als Metapectinsäure in Lösung, ebenso werden die Harze, die wachsartigen nnd fetten Substanzen verseift und ebenfalls in lösliche Form übergeführt. Nach einiger Zeit wird das Kochen unterbrochen und das Zeug mit Wasser in besonderen Waschmaschinen oder Waschrädern gewaschen, wobei die vorher löslich gewordenen Stoffe sowie die noch anhaftende Lauge entfernt werden. Alsdann kommt der Stoff in ein schwaches Säurebad, meist eine ganz verdünnte Schwefelsäure, welches den Zweck hat, die vorher gebildeten, theilweise nicht in Lösung übergegangenen Verbindungen wie Harzseife, event. Kalksalze der Fettsäuren etc. wieder zu zersetzen, worauf auch die anhaftende saure Flüssigkeit sowie die dadurch löslich gewordenen Stoffe durch einen Waschprocess wieder entfernt werden. Man wiederholt jetzt das Bäuchen, jedoch mit einer etwas verdünnteren Lauge, ebenso das Waschen, Säuren und Wiederwaschen, event. sogar ein drittes Mal, worauf der noch feuchte Stoff auf dem Bleichplan mehrere Tage dem Licht und der Luft ausgesetzt wird.

Die zuerst von HEEREN (7) beschriebene Irische Methode des Bleichens der Leinwand ist eine Combination von Rasen- und Chlorbleiche. Folgendes Beispiel erläutert dieses Verfahren. Vor dem Auslegen der Leinwand auf den Rasen wird sie unter jedesmaligem Nachwaschen mit Wasser zunächst zur Entfernung der Schlichte in warmem Wasser zur Gährung gebracht, dann zweimal mit Aetzkalklauge gekocht, in's Säurebad gebracht und nochmals mit ganz verdünnter Sodalösung gekocht. Nach viermaliger Wiederholung dieser Bäuchprocesse mit jedesmal nachfolgender Luftbleiche folgt nach je einem Säurebad und einer Kochung mit Sodalösung das erste Einlegen in ein ganz schwaches Chlorkalkbad (wässriger Auszug des Chlorkalk), ein Waschprocess und nochmaliges Kochen mit Sodalösung und Waschen. Endlich folgt auf mehrtägiges Bleichen an der Luft ein zweites stärkeres Chlorkalkbad, sowie, verbunden mit jedesmaligem Waschprocess: Kochen mit Sodalösung, Einlegen in noch stärkere Chlorkalklösung, dann in Säure und Walken mit Seifenlösung. Dieses combinirte Verfahren wird unter den verschiedenartigsten Abweichungen bezüglich alkalischer Laugen und Aufeinanderfolge der einzelnen Operationen zur Durchführung gebracht.

In ähnlicher Weise kann die Leinwand auch ohne Rasenbleiche, nur mittelst Chlorbädern gebleicht werden. Da man wegen der Empfindlichkeit der Leinenfaser nur ganz verdünnte alkalische Laugen anwenden darf und in Folge dessen genöthigt ist, um alle löslichen Stoffe zu entfernen, das Bäuchen entsprechend oft zu wiederholen, nimmt dieses Bleichverfahren sehr lange Zeit in Anspruch; je nach der eingehaltenen Methode dauert es 2 bis 3 Wochen, oft noch erheblich länger.

Beim Bleichen der Baumwolle wird fast ausschliesslich der Chlorkalk als Bleichmittel verwendet. Auch die Baumwolle enthält neben der vegetabilischen Faser Substanzen (circa 5 %), die entfernt werden müssen, insbesondere gefärbte, organische Substanzen, harzige und fettige Stoffe, Aschenbestandtheile, ausserdem bei gesponnenem und gewobenem Material: Schlichte, Schmutz etc. Man

bringt die vorher gewaschenenen und gereinigten Stoffe abwechselnd ein oder mehrmals in Säurebäder und Chlorkalkbäder. Für erstere dient Schwefelsäure, seltener Salzsäure, deren Concentration, da sonst die Baumwollfaser leidet, unter 5—6% Säuregehalt zu nehmen ist. Aus demselben Grunde wird auch die Chlorkalklösung immer unter einer Concentration von 5° B. gehalten, meist giebt man nur 1—3°; die Stärke der Chlorkalklösung muss selbstverständlich derjenigen des Säurebades entsprechen. Die Bereitung der Chlorkalklösung geschieht durch Uebergiessen des Chlorkalkpulvers mit Wasser, wiederholtes Umrühren, Absitzenlassen und Abziehen der klaren Flüssigkeit. Meist werden dabei mechanische Vorrichtungen benutzt; das Einlegen der Stoffe in die Chlorkalklösung dauert gewöhnlich 6—8 Stunden. Die Reihenfolge der mit den zu bleichenden Zeugen auszuführenden Operationen, wobei jetzt fast immer maschinelle Vorrichtungen zu Hülfe genommen werden, ist bei den verschiedenen Bleichmethoden auch hier sehr verschieden. Im Allgemeinen wird zuerst blos mit Wasser gewaschen, dann folgen Laugeprocesse mit Kalk oder Soda, oder auch mit beiden, bez. mit Aetzalkalien, verbunden mit jeweiligem Nachwaschen mit Wasser. Daran schliesst sich ein mehrstündiges Einlegen in das Chlorkalkbad, dann in das Säurebad, oft auch zuerst in das letztere, dann ein Wasch- und Laugeprocess mit Soda oder Aetznatron, worauf man das Einlegen in das Chlorkalkbad und das Säurebad event. noch einmal wiederholt etc. Zwischen den Bädern von Chlorkalk und Säure wird entweder gar nicht oder nur schwach gewaschen, damit die beiden Agentien in dem Stoffe aufeinander zur Wirkung kommen. Dass übrigens eine Chlorkalklösung auch ohne irgend einen Säurezusatz stark bleichend wirkt, ist schon oben hervorgehoben worden (4). Wichtig ist es, dass der letzte Waschprocess sehr gründlich durchgeführt wird, damit die noch anhaftenden letzten Spuren von Chlorkalk oder freiem Chlor aus dem Zeug entfernt werden. Andernfalls findet eine Nachwirkung statt, durch die der Stoff stark leidet. Zur Entfernung der letzten Spuren von Chlor wird desshalb häufig etwas Antichlor, und zwar meist unterschwefligsaures Natron den Waschwassern zugesetzt. Dadurch wird das freie Chlor sofort in Salzsäure bezw. Chlornatrium umgewandelt, welche unschädlich sind und ausserdem auch leicht ausgewaschen werden können. Auch etwas Ammoniak hat ähnliche Wirkung (2). Als Antichlor kommen ausserdem zur Anwendung Zinnchlorür, schweflige Säure und deren Salze, salpetrigsaure Salze, lösliche Schwefelmetalle, auch arsenige Säure etc. BARNETT und STADE (8) haben vorgeschlagen, die Bleichflüssigkeit aus Chlorkalk durch Fällen mit Natron und Sättigen der Lösung mit Kohlensäure herzustellen, was im Grunde genommen auf die bisher ebenfalls schon verwendete Methode der Umsetzung der Chlorkalklösung mit Sodalösung, also auf die Anwendung einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron hinauskommt. Da sich hiebei in dem Schwefelsäurebad anstatt des schwer löslichen und relativ schwer auszuwaschenden Gypses das leicht lösliche schwefelsaure Natron bildet, so hat diese Methode allerdings einen gewissen Vorzug, doch ist sie umständlicher und theurer, desshalb selten in Anwendung. Das Gleiche gilt von den Magnesia-, (9) Thonerde- (10) und Zinkbleichflüssigkeiten (11), die man durch Umsetzen von Chlorkalk, mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen erhält, sowie auch von dem unterchlorigsauren Kali. Chlorozon (12), das Gemisch von unterchlorigsaurem Natron mit Kochsalz und Soda, soll insbesondere der zerstörenden Wirkung der sich beim Bleichprocess bildenden Salzsäure entgegen wirken. ENGLER (13)

endlich empfiehlt zum Bleichen verarbeiteter Baumwolle Chloroformdämpfe (?), die er aus Alkohol und Chlorkalk entwickelt.

Die übermangansauren Alkalien, welche von TESSIÉ DU MOTEY und MARÉCHAL (14), SCHARF (15) und PUBETZ (16) als Bleichmittel eingeführt worden sind, werden gemischt mit schwefelsaurer Magnesia zum Bleichen von Baumwollstoffen angewendet. Beim Einweichen des Baumwollzeugs in die betreffende Lösung scheidet sich unter Abgabe von Sauerstoff Manganoxyd und Mangansuperoxyd auf der Faser ab, die man später mittelst Schwefelsäure oder schwefliger Säure wegnimmt; die Schwefelsäure bildet dabei mit den Manganoxyden nochmals freien Sauerstoff. Das in der ersten Reaction frei werdende Alkali wird durch die zugesetzte schwefelsaure Magnesia unter Bildung von schwefelsaurem Alkali und Magnesiahydrat abgestumpft. Auch ein Gemisch von Permanganaten mit Dichromaten ist neuerdings empfohlen worden (17).

Zum Bleichen der Wolle verwendet man ausschliesslich die schweflige Säure. Die betreffenden Gespinnste und Gewebe, deren Wolle schon vor der mechanischen Verarbeitung durch die Fabrikwäsche von den hauptsächlichsten Verunreinigungen, insbesondere dem Wollschweiss befreit wurde, werden vor der Behandlung mit schwefliger Säure ähnlichen Vorbereitungsarbeiten unterworfen wie die Baumwolle. Der Gesammtverlust durch die Wollwäsche und die übrigen Vorbereitungsarbeiten beträgt hiebei 30—50 %, oft sogar noch mehr. Wegen der grossen Empfindlichkeit der Wollfaser gegenüber ätzenden Alkalien und Kalk nimmt man dabei jedoch nur kohlensaure Alkalien, als Soda, kohlensaures Ammoniak oder Seifenlösung. Nach genügender Vorbereitung kommen die gewaschenen noch feuchten Zeuge in die Schwefelkammern oder in wässrige Lösungen von schwefliger Säure. Die Schwefelkammern bestehen in luftdichten Räumen, welche zum Eindringen von atmosphärischer Luft mit Ventilen versehen sind und in welchen die zu bleichenden Materialien aufgehängt werden. Die schweflige Säure erzeugt man entweder in der Kammer selbst durch Verbrennen von Schwefel in Schalen, Tiegeln etc. oder ausserhalb durch Verbrennen des Schwefels in besonderen Ofen, ausnahmsweise auch durch Glühen von Eisenvitriol mit Schwefel in Retorten und leitet das Gas durch Röhren in die Kammern. Nachdem die Stoffe 1—2 Tage in den Kammern verbracht haben, ventilirt man die letzteren und nimmt die Zeuge heraus. Es folgen event. wiederholt alkalische Bäder und Schwefeln, bis die Faser genügend gebleicht erscheint, worauf zum Schluss nochmals mit Sodalauge und Wasser gründlich ausgewaschen wird. An manchen Orten wendet man statt gasförmiger schwefliger Säure wässrige Lösungen derselben an, sehr häufig wurden in neuerer Zeit auch Lösungen von sauren schwefligsauren Alkalien und von saurem schwefligsaurem Kalk als Bleichflüssigkeiten verwendet. Die betreffenden Lösungen bereitet man sich in Thürmen, die in ihrer Einrichtung mit den Condensationsthürmen für Salzsäure übereinkommen und durch die man die schweflige Säure im Gegenstrom gegen herunterrieselndes Wasser bezw. verdünnte Alkalilaugen hindurchleitet. Bei Herstellung von saurem schwefligsaurem Kalk lässt man die schweflige Säure in gleicher Weise durch Tuffsteine, die von Wasser berieselt sind, hindurchtreten. Solche Lösungen bewirken ein gleichmässigeres Bleichen der Stoffe, sind aber etwas theurer als gasförmige schweflige Säure, auch kommen bei Verwendung von Salzen der schwefligen Säure häufig noch Säurebäder zur Anwendung. Auch die übermangansauren Salze können übrigens zum Bleichen der Wollfaser verwendet werden.

Dem Bleichen der Seide geht das Degummiren oder Entschälen voran. Dabei wird der sogen. Seidenleim, der nach MULDER (18) und CRAMER (19) im Wesentlichen aus einer in Wasser löslichen leimartigen Substanz und geringen Mengen einer wachsartigen Verbindung besteht, durch wiederholtes Abkochen mit einer Seifenlösung, schliesslich mit möglichst kalkfreiem Wasser in Lösung gebracht. Der Gewichtsverlust beträgt 25—40%. Es folgt die Behandlung mit schwefliger Säure, wobei man neuerdings vorwiegend wässrige Lösungen zur Anwendung bringt. Der Behandlung mit schwefliger Säure gehen manchmal auch noch Bäder von Soda und Säuren voraus. Statt Seifenlösung kann nach BOLLEY (20) eine Lösung von Borax, nach TABOUNIN und LEMAIRE (21) Wasserglas verwendet werden. Souplirte Seide ist eine durch Behandlung mit einer Mischung (15° B.) von 80% Salzsäure und 20% Salpetersäure degummirte Seide, ein Process, wobei nur 12—18% Verlust eintritt, jedoch keine so schöne Seide erhalten wird. Auch mit alkoholischer Salzsäure kann nach BAUMÉ (22) die Seide degummirt werden. Als Bleichmittel für Seide sind in neuerer Zeit endlich die salpetrige Säure (23) und die Bleikammerkrystalle (24) genannt, von welchen die letzteren in Lyon zum Bleichen der Seide verwendet werden sollen.

Stroh wird am besten mittelst schwefliger Säure gebleicht, wobei man die Säure entweder gasförmig, oder durch aufeinanderfolgende Bäder von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen und von Säure in gelöster Form verwendet. Auch hier geht dem wiederholt auszuführenden Bleichprocess immer eine Behandlung mit schwach alkalischen Laugen voraus.

Ganz ähnlich werden auch Rosshaare, Kuhhaare, Kälberhaare, Schweinsborsten etc. gebleicht.

Zum Bleichen von Papierstoff oder Papierzeug aus Hadern verwendet man Chlorkalk, der in dem Holländer zugesetzt wird, seltener Chlorgas, für Strohstoff zur Papierbereitung ebenfalls Chlorkalk, für Holzstoff ebenfalls Chlorkalk, besser jedoch schweflige Säure oder saure schwefligsaure Salze.

Jute soll nach GIRARDONI's Patent (25) durch Behandlung mit Bädern von Chromsäure, Chlorkalk oder unterchlorigsauren Alkalien und von übermangansauren Salzen gebleicht werden, während BIDTELL (26) aufeinanderfolgende Bäder von schwefelsaurem Anilin und übermangansaurem Kali mit schwefelsaurer Magnesia vorschlägt.

Elfenbein, Federn etc. können durch verdunstendes Terpentinöl, Photogen etc. durch die sogen. Ozonbleiche (6) gebleicht werden. Auch das Wasserstoffsuperoxyd kommt in neuester Zeit unter den Bleichmitteln in Betracht. Schon vor langer Zeit wurde es für diesen Zweck vorgeschlagen (27), neuerdings hat EBELL (28) gezeigt, dass es sich zum Bleichen von Federn, Haaren und Seide vorzüglich eignet. Hierher gehört auch die Anwendung des Bariumsuperoxydes (29) zum Bleichen von Seide u. a. thierischen Fasern. Die Bleichmittel wie Schwefelwasserstoff (30), lösliche Schwefelmetalle (31) Wasserstoffsupersulfid (32) haben sich nicht bewährt. ENGLER.

Blut.*) Das Blut (1) des Menschen und der Wirbelthiere ist eine dickliche, rothe, undurchsichtige Flüssigkeit von fadem, süsslich-salzigem Geschmack und

*) 1) HERMANN, Handb. der Physiologie, IV., 1. Abth., pag. 3. C. LUDWIG, Lehrb. d. Physiol., II. Aufl., II., pag. 1. KÜHNE, Lehrb. d. physiol. Chemie, pag. 160. v. GORUP-BESANEZ, Lehrb. d. physiol. Chemie, 3. Aufl., pag. 328. HOPPE-SEYLER, Physiologische Chemie, pag. 365.

schwachem, charakteristischem Geruch, welche während des Lebens innerhalb eines besonderen Röhren- oder Gefässsystems in beständiger kreisender Bewegung

---

Neues Handwörterb. d. Chemie von v. Fehling, II., pag. 104. 2) Welker, Zeitschr. f. ration. Med. [3], XX., pag. 263. 3) Ders., ebenda, pag. 279. 4) Malassez, Compt. rend. 75, pag. 1528; De la numération des globules rouges du sang, Paris 1873; Archiv. de physiol. 1874, pag. 32. 5) Hayem et Nachet, Compt. rend. 80, pag. 1083. 6) Rollet, Sitzungsber. d. Wien. Akad., 2. Abth. XLVII, pag. 356; 2. Abth. XLVIII, pag. 178; siehe a. Hermann, Handb. d. Physiol. 7) L. Wooldridge, Archiv f. (Anat. u.) Physiol. 1881, pag. 387. 8) Hoppe-Seyler, Med.-chem. Untersuchungen, pag. 133; physiol. Chem., pag. 366 ff. 9) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871. 10) Hoppe-Seyler, Med.-chem. Untersuchungen, pag. 181; physiol. Chemie, pag. 375. 11) v. Lang, Sitz.-Ber. d. Wien. Acad., math.-naturw. Cl. XLVI, 2. Abth., pag. 85. 12) Hoppe-Seyler, Med.-chem. Untersuch., pag. 189. 13) Hüfner, Zeitschr. f. physiol. Ch. 4, pag. 382. 14) Hüfner, Zeitschr. f. physiol. Ch. 1, pag. 317 u. 386. 15) Dybkowski, in Hoppe-Seyler, Med.-chem. Untersuchungen, pag. 128. 16) Hüfner u. Otto, Zeitschr. f. physiol. Ch. 7, pag. 65. 17) Hoppe-Seyler, W. Preyer, d. Blutkrystalle, pag. 139. 18) Weyl u. v. Anrep, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1880, pag. 227. 19) Hoppe-Seyler, Handb. d. physiol. u. pathol.-chem. Analyse, 5. Aufl., pag. 137; Med.-chem. Unters., pag. 540. 20) Hoppe-Seyler, Handb. d. physiol. u. pathol.-chem. Analyse, 5. Aufl., pag. 241 u. 239. 21) Högyes, Med. Centralbl. 18, pag. 289; Chem. Centralbl. [3] 11, pag. 365. 22) Hoppe-Seyler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, pag. 1065. Maly, Ann. d. Chem. u. Pharm. 163, pag. 77. 23) Stokes, Hoppe-Seyler, A. Jäderholm, Vierordt u. A.; siehe die Zusammenstellung in Hermann, Handb. IV. 1, pag. 46 ff. 24) Leichtenstern, Untersuch. üb. d. Hämoglobulingehalt des Blutes; Leipzig 1878. 25) Preyer, die Blutkrystalle, pag. 117 (berechnet nach Bestimmungen von Becquerel et Rodier). 26) Max Schultze, Arch. f. mikroskop. Anat. 1, pag. 1. 27) Hayem, Hämatoblasten: Arch. de physiol. 1878, pag. 692. Bizzozero, Blutplättchen: Virchow's Arch. 90, pag. 261. 28) Wooldridge, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1881, pag. 387. Hoppe-Seyler, Med.-chem. Untersuch., pag. 140. 29) Miescher (Eiterzellen), in Hoppe-Seyler, Med.-chem. Untersuch., pag. 441. 30) Salomon, Deutsch-med. Wochenschr. 1877, No. 35. 31) Nicolai Heyl, Zählungsresultate, betreffend die farblosen und die rothen Blutkörperchen; Inaug.-Dissertat. Dorpat 1882. 32) s. bes. Alex. Schmidt, die Lehre von den fermentativen Gerinnungserscheinungen in den eiweissartigen thierischen Körperflüssigkeiten; Dorpat 1876 (enthält einen zusammenfassenden Bericht über die früheren Arbeiten des Verfs.). 33) M. Edelberg, Arch. f. experim. Pathol. 12, pag. 283. L. Birk, das Fibrinferment im lebenden Organismus; Inaug.-Dissert. Dorpat 1880. 34) O. Hammarsten, Maly's Jahresber. 5, pag. 19; 6, pag. 15. 35) Vergl. Al. Schmidt, Pflüger's Archiv 13, pag. 146. Hammarsten, ebenda 14, pag. 211. 36) A. Schmidt-Mülheim, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1880, pag. 33. G. Fano, ebenda 1881, pag. 277. 37) L. Wooldridge, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1883, pag. 389. 38) F. Rauschenbach, über die Wechselwirkungen zwischen Protoplasma u. Blutplasma; Inaug.-Dissert. Dorpat 1882. 39) Albertoni, Rendiconti delle ric. sperim. eseg. nel gabin. di fisiol. della univ. di Siena 1878 (Pankreatin; ref. in Hofmann-Schwalbe, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Anat. u. Physiol. 1878, II. Abth., pag. 252); ders., Med. Centr.-Blatt 16, pag. 641 (Pepsin, ref. a. a. O.); Edelberg, Birk, a. a. O. (Fibrinferment); N. Bojanus, experim. Beiträge z. Physiol. u. Pathol. d. Blutes der Säugeth., Inaug.-Dissert., Dorpat 1881; F. Hoffmann, ein Beitrag zur Physiol. u. Pathol. d. farbl. Blutkörperchen; Inaug.-Dissert., Dorpat 1881; N. Heyl, a. a. O. (Jauche, Fibrinferment). 40) Fano, lo Sperimentale, Settembre e Ottobre 1882. 41) Hammarsten, Pflüger's Archiv 18, pag. 110. 42) Ders., ebenda 17, pag. 459. 43) Tiegel, ebenda 23, pag. 278. 44) s. d. umfangreiche Literatur bei Hermann, Handb. d. Physiol. 4, I., pag. 121. 45) Abeles, Wien. med. Jahrb. 1875, pag. 269. 46) Picard, De la présence de l'urée dans le sang, Strassbourg 1856; Compt. rend. 83, pag. 991 u. 1179. 47) Drechsel, Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 27, pag. 172. 48) Garrod, Transact. of the med. chir. soc. of London 35, pag. 83. 49) Meissner, Zeitschr. f. rat. Med. [3] 31, pag. 148. 50) Voit, Zeitschr. f. Biol. 4, pag. 93. 51) Spiro, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 110. 52) Meissner u. Shepard, Unters. ü. d. Entst. d. Hippurs. im thier. Organismus, Hannover 1866, pag. 15. 53) Röhrig, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 26, pag. 1. 54) Zawilski, Arbeiten aus d. physiol. Anstalt zu

begriffen ist. Diese wird durch die rhythmischen Zusammenziehungen des Herzens hervorgebracht, welches bei den höheren Wirbelthieren doppelt ist; aus dem rechten Herzen strömt das Blut durch die Lungenarterie in das Capillarnetz der Lunge und hierauf durch die Lungenvene in das linke Herz zurück, um von hieraus durch die Körperarterien in die Capillaren des ganzen übrigen Körpers zu fliessen, worauf es durch die Körpervenen in das rechte Herz zurückkehrt und den Kreislauf von Neuem beginnt. An den verschiedenen Punkten seiner Bahn hat das Blut durchaus nicht überall dieselbe Beschaffenheit, vielmehr zeigt es ganz bestimmte Verschiedenheiten, die sich am auffälligsten zwischen dem Blute, welches aus den Lungen kommt und in die Körperarterien geht, und demjenigen, welches aus den Körpercapillaren kommt und durch die Körpervenen nach den Lungen fliesst, bemerklich machen. Man unterscheidet desshalb arterielles und venöses Blut. Ersteres ist hellroth, sauerstoffreich und kohlensäurearm, letzteres dunkel- bis schwarzroth, sauerstoffarm und kohlensäurereich. Diese Unterschiede stehen in der innigsten Beziehung zu der physiologischen Aufgabe des Blutes: den einzelnen Organen und Geweben des Körpers die nöthigen Nährstoffe und freien Sauerstoff zuzuführen und die Produkte des Stoff-

---

Leipzig 1876, pag. 147. 55) HAMMARSTEN, in HOFFMANN u. SCHWALBE, Jahresber. d. Anat. u. Physiol. 7, 2. Abth., pag. 253. 56) SETSCHENOW, Mém. de l'Acad. imp. d. scienc. de St. Petersbourg 26, 7me sér. No. 13 (1879). 57) MALY, Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Wien 85, III. Abth., pag. 314. 58) G. BUNGE, Zeitschr. f. Biol. 12, pag. 191. 59) Derselbe üb. d. Bedeutung d. Kochsalzes u. d. Verhalten d. Kalisalze im menschlichen Organismus; Inaug.-Diss. Dorpat 1873. 60) Ders., Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 63. 61) Vergl. besonders: FLÜGGE, Zeitschr. f. Biol. 13, pag. 133. DROSDOFF, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 233. 62) C. LUDWIG u. ALEX. SCHMIDT, Verh. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wiss., math.-physik. Classe, 1867, pag. 30. 63) E. PFLÜGER, Unters. a. d. physiol. Laborat. zu Bonn; Berlin 1865. 64) ROBERT BOYLE, Nova experimenta pneumatica respirationem spectantia, V., pag. 118; XIII., pag. 31. Genevae 1636; s. d. Literaturzusammenstellung von ZUNTZ in HERMANN, Handb. d. Physiol. 4, II., pag. 24. 65) LOTHAR MEYER, die Gase des Blutes, Göttingen 1857, auch Zeitschr. f. rat. Med., N. F. 8, pag. 256. 66) C. LUDWIG, Zusammenstellung d. Unters. üb. Blutgase, welche a. d. physiol. Anstalt d. Josefs-Acad. hervorgegangen sind, im Med. Jahrb. Wien 1865. 67) E. PFLÜGER, Arch. f. d. ges. Physiol. 1, pag. 61 u. 274. 68) Ders. üb. d. Kohlensäure des Blutes, pag. 6. Bonn 1864. 69) Vergl. HOPPE-SEYLER, Handb. d. physiologisch- u. pathologisch-chemischen Analyse, 5. Aufl., pag. 427 ff. 70) PREYER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, pag. 187. 71) VIERORDT, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie d. Absorptionsspectren u. zur quantit. chem. Analyse; Tübingen 1873. 72) HÜFNER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 1. 73) HAMMARSTEN, PFLÜGER's Archiv 17, pag. 447 u. 457. 74) PRIBRAM, Ber. d. kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 23, pag. 279. GERLACH, ebenda 24, pag. 349. 75) WELCKER, Prager Vierteljahresschr. 4, pag. 11; Zeitschr. f. rat. Med. [3] 4, pag. 145. HEIDENHAIN, Arch. f. physiol. Heilk. N. F. 1, pag. 507. GSCHEIDLEN, PFLÜGER's Arch. 7, pag. 530. 76) GRÉHANT et QUINQUAUD, Compt. rend. 94, pag. 1450. 77) Vergl. d. Tabelle bei HOPPE-SEYLER, Physiol. Chem., pag. 462. 78) HOPPE-SEYLER, Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Analyse, 5. Aufl., pag. 529. Vergl. auch F. SELMI, Pharm. Centralh. 20, pag. 221, u. Zeitschr. f. anal. Chem. 19, pag. 129. D. VITALI, Ber. d. d. chem. Ges. 12, pag. 684, u. 13, pag. 1887. H. SCHMID, Med. Centralbl. 17, pag. 608. H. STRUVE, VIRCHOW's Archiv 79, pag. 524. VIBERT, Arch. de physiol. 9, pag. 48. V. SCHWARZ, Zeitschr. f. anal. Ch. 21, pag. 311. 79) TIEGEL, PFLÜGER's Archiv 23, pag. 278. 80) L. FRÉDÉRICQ, Compt. rend. 87, pag. 996; Bull. de l'Acad. Roy. de Belg. [2] 47, pag. 409. 81) KRUKENBERG, Med. Centralbl. 18, pag. 417. 82) L. FRÉDÉRICG, Bull. de l'Acad. Roy. de Belg. [3] 1, No. 4. 83) Ders., Archives de Biologie 1, pag. 457. 84) A. E. BURCKHARDT, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 16, pag. 322. 85) A. SCHÖFFER, Med. Centralbl. 1866, pag. 657. 86) Vergl. besonders EUGÈNE LAMBLING, Des procédés de dosage de l'hémoglobine; Nancy 1882.

wechsels aus denselben fortzuschaffen. Gewisse Organe, besonders Nieren und Lunge, haben die besondere Aufgabe das Blut von diesen Abfallstoffen zu befreien und ihm neuen Sauerstoff zuzuführen.

Das Blut fühlt sich klebrig an; es ist schwerer als Wasser und sein spec. Gew. schwankt beim Menschen zwischen 1·045 und 1·075. Sobald das Blut aus dem Körper heraustritt, fängt es an, sich in eigenthümlicher Weise zu verändern, indem es gerinnt; es gesteht zunächst binnen kurzer Zeit, einigen Minuten, zu einer zitternden Gallerte, welche allmählich fester wird, sich zusammenzieht und dabei eine farblose bis röthlich-gelbe, klare Flüssigkeit das Blutserum, auspresst, welches über der festen, rothen, geronnenen Masse dem Blutkuchen, steht. Letzterer zeigt die Form des Gefässes, in welchem die Gerinnung vor sich gegangen, in verjüngtem Maassstabe. Wird dagegen das frisch aus der Ader gelassene Blut mit einem festen Körper, einem Glasstabe, geschlagen oder gequirlt, so bleibt es flüssig und roth, während sich an dem Glasstabe eine geronnene Masse das Blutfibrin, in dicken aufgequollenen, nur schwachröthlichen Massen absetzt. Das rückständige flüssige rothe Blut bezeichnet man als defibrinirtes Blut. Im Allgemeinen gerinnt das Blut um so schneller, je verdünnter es ist (z. B. nach wiederholten Aderlassen oder bei Hydraemie) und je reicher an Sauerstoff und je ärmer an Kohlensäure es ist (arterielles Blut gerinnt rascher als venöses). Kühlt man das Blut unmittelbar nach dem Austritte aus dem Körper möglichst rasch auf 0° ab, oder fängt man es in conc. Salzlösungen auf, so gerinnt es nicht, sondern bleibt flüssig (s. u. Blutgerinnung).

Unter dem Mikroskop erscheint das Blut als eine nahezu farblose Flüssigkeit, in welcher eine ausserordentlich grosse Menge meist gefärbter fester Bestandtheile aufgeschwemmt ist; die Gegenwart derselben kann man schon mit blossem Auge wahrnehmen, wenn man einen an einer Glaswand herabrinnenden Tropfen defibrinirten Blutes betrachtet: man bemerkt ein eigenthümliches Flimmern, ähnlich demjenigen in Flüssigkeiten, welche fein krystallinische Niederschläge suspendirt enthalten. Demgemäss muss zwischen flüssigen, bez. gelösten und festen, nur aufgeschwemmten Bestandtheilen des Blutes unterschieden werden.

I. Aufgeschwemmte morphotische Bestandtheile des Blutes. Als solche sind gefunden worden: rothe und farblose oder weisse Blutkörperchen, sowie andere, weniger genau bekannte Elemente, welche als Körnerkugeln, Körnchenhaufen, Haematoblasten, Blutplättchen u. s. w. beschrieben worden sind, welche aber vermuthlich nur Umwandlungs- oder Zerfallsprodukte der weissen Körperchen darstellen.

1. Die rothen Blutkörperchen (Blutzellen, Blutscheiben) sind beim Menschen und fast allen Säugethieren kleine kreisrunde Scheiben mit einer centralen Depression auf beiden Seiten, so dass der Querschnitt die Form einer Hantel oder eines Biscuits zeigt. Kreisförmigen Umriss haben auch die Blutkörperchen der Cyclostomen; dagegen sind diejenigen des Kameels und des Lamas unter den Säugern, sowie die der Vögel, Amphibien und der meisten Fische elliptische Scheibchen. Einen Kern besitzen nur die Blutkörperchen der letztgenannten drei Wirbelthierklassen, nicht die des Menschen und der Säugethiere. Die rothen Blutkörperchen sind die Träger des Blutfarbstoffes; unter dem Mikroskope erscheinen sie aber nicht roth, sondern gelblich oder grünlich, erst wenn mehrere übereinanderliegen, tritt die rothe Farbe auf. Sie sind äusserst dehnbar und elastisch, sodass sie die feinsten Capillaren in Gestalt von Fäden durchwandern können und hernach vollkommen ihre alte Gestalt wieder annehmen.

In den Präparaten ordnen sie sich häufig geldrollenartig an. Die Grösse dieser Gebilde ist ausserordentlich gering; beim Menschen ist ihr Durchmesser im Mittel = 7·74 μ (μ = 0·001 Millim), ihre Dicke = 1·90 μ gefunden worden, und ihr mittleres Volum hat man zu etwa 0·000000072217 Cmm., ihre Oberfläche zu 0·0001280 □ Millim. geschätzt (Welker) (2). Folgende Tabelle enthält die Grösse des Durchmessers der Blutkörperchen bei verschiedenen Thieren nach Welker (3):

Kreisscheibenförmige Blutkörperchen von	Durchmesser	Elliptische Körperchen von	langer Durchmesser	kurzer Durchmesser
Hund	7·3 μ	Lama	8·0 μ	4·0 μ
Katze	6·5 μ	Taube (alt)	14·7 μ	6·5 μ
Kaninchen	6·9 μ	Taube (flügge)	13·7 μ	7·8 μ
Schaf	5·0 μ	Ente	12·9 μ	8·0 μ
Ziege (alt)	4·1 μ	*Rana temp.*	22·3 μ	15·7 μ
Ziege (8 Tage)	5·4 μ	*Triton crist.*	29·3 μ	19·5 μ
Moschus javanicus	2·5 μ	*Proteus angu.*	58·2—57·9 μ	33·7—35·6 μ
Petromyzon mari	15·0 μ	Stöhr	13·4 μ	10·4 μ
Ammocoet. branch.	11·7 μ	*Lepidosiren annect.*	41·0 μ	29·0 μ

Die Anzahl dieser Gebilde im Blute ist ausserordentlich gross; sie beträgt beim Menschen etwa 5000000 in 1 Cmm., doch sind die Zahlen je nach Alter, Geschlecht, Ernährungszustand, Lebensweise etwas schwankend, und bei gewissen Krankheiten, wie Anaemie und Leukaemie, kann ihre Anzahl beträchtlich sinken. Dieselbe wird bestimmt, indem man ein genau gemessenes kleines Blutvolum mit einer genau gemessenen Menge einer Salzlösung stark verdünnt und mit dieser Mischung einen genau calibrirten Capillarraum füllt; die in diesem befindlichen Körperchen werden sodann unter dem Mikroskope gezählt [Welker, Malassez (4) Hayem (5) u. A]. Unter der Annahme, dass 1 Cmm. menschliches Blut im Mittel 5000000 Körperchen von dem oben angegebenen Volum und Oberfläche enthält, ergiebt sich der Gehalt des Blutes an Körperchen zu 36 Vol.-Proc. und die Gesammtoberfläche aller Körperchen in 1 Cmm. zu 640 □ Millim. (Welker). Diese Zahlen zeigen deutlich, welche ungeheure Fläche diese Gebilde den auf sie wirkenden Gasen darbieten.

Gegen äussere Einflüsse zeigen die Blutkörperchen nur eine geringe Resistenz. Lässt man elektrische Entladungsschläge durch Blut hindurchgehen, so wird dasselbe allmählig lackfarben; die Körperchen bekommen dabei zunächst einen gekerbten Rand, werden rosettenförmig, dann maulbeerförmig, nehmen hierauf unter Verschmächtigung der Zacken mehr die Form eines Stechapfels an, ziehen dann die Zacken ein und gehen in eine gefärbte Kugel über, welche allmählig verblasst und einen schwach lichtbrechenden, ungefärbten Rest hinterlässt (Rollett) (6). Dieser wird als das Stroma der Blutkörperchen bezeichnet; er hinterbleibt auch zunächst, wenn die Körperchen durch öfteres Gefrieren und Wiederaufthauenlassen zerstört werden, zerfällt aber bei längerer Einwirkung der elektrischen Schläge wie des Temperaturwechsels in immer kleinere Bruchstücke und verschwindet zuletzt ganz. Während dieser Zerstörungsprocesse löst sich der Farbstoff der Körperchen in der Blutflüssigkeit auf, das Blut wird dunkler und durchscheinend, lackfarben. Dieselbe Veränderung erleidet das Blut durch Zusatz verschiedener Stoffe, wie Wasser, Aether, gepulverte Salze, Galle oder gallensaure Alkalien; die Stromata quellen dabei in solchem Grade auf, dass sie durchsichtig und desshalb in der dunkelrothen Flüssigkeit unsichtbar werden.

Fügt man aber dieser ein paar Tropfen einer stark verdünnten Säure zu, so schrumpfen sie wieder auf ihr früheres Volum und scheiden sich als flockiger Niederschlag ab. Auf dieses Verhalten gründet L. WOOLDRIDGE (7) folgendes Verfahren zur Darstellung des Stromas in grösserer Menge. Frisches defibrinirtes Blut wird centrifugirt und der rothe Körperchenbrei so oft mit 2 % NaCl-Lösung auf der Centrifuge ausgewaschen, bis das Serum entfernt ist. Hierauf wird er mit 5—6 Vol. Wasser vermischt, und soviel reiner, alkohol- und säurefreier Aether zugesetzt, bis die Mischung ganz durchsichtig geworden ist; alsdann wird sie noch so lange centrifugirt, bis sich keine Leukocyten (s. u.) mehr daraus absetzen. Zu der nun erst vollkommen klaren Flüssigkeit fügt man solange tropfenweise eine 1 % Lösung von saurem schwefelsaurem Natron hinzu, bis sie ähnlich trübe erscheint wie frisches Blut; die Stromata ballen sich rasch zusammen, senken sich und können nun abfiltrirt und auf dem Filter ausgewaschen werden. Unter dem Mikroskope zeigen sie noch die Form der Blutkörperchen, sie haben aber das Vermögen in reinem oder aetherhaltigem Wasser zu quellen verloren. Frisch dargestellt sind sie in 0·2 % Salzsäure vollkommen löslich; bei längerem Aufbewahren unter Wasser in einem kalten Raume, wird ein Theil des Stromas unlöslich in der Säure und verhält sich dann ähnlich dem Nucleïn. In der Regel ist das Stroma nicht absolut farblos, sondern enthält eine Spur Hämoglobin, welche sich nicht auswaschen lässt. Als Bestandtheile desselben fand WOOLDRIDGE: Cholesterin, Lecithin, Paraglobulin und eine Art Nucleoalbumin, zuweilen auch Spuren von Kalk und Eisen. HOPPE-SEYLER (8) hatte früher ebenfalls Cholesterin, Protagon (bez. Lecithin) und Albuminkörper gefunden.

Mit dem Stroma steht der Blutfarbstoff das Hämoglobin (9) auch Hämatoglobulin oder Hämatocrystallin genannt) vielleicht in lockerer chemischer Verbindung, da er durch die Blutflüssigkeit unter gewöhnlichen Umständen nicht aus den Körperchen ausgezogen wird, sondern nur, wenn diese eine Quellung oder Zersetzung erleiden. Das Hämoglobin ist ausgezeichnet durch sein Vermögen mit Gasen, besonders Sauerstoff, eigenthümliche, lockere Verbindungen zu bilden, welche zum Theil leicht und schön krystallisiren. Zur Darstellung der Sauerstoffverbindung, des sogen. Oxyhämoglobins, benutzt man am besten Pferde- oder Hundeblut, dessen Körperchen man nach dem Defibriniren sich absetzen lässt und dann durch öfteres Decantiren mit 0·5—2 % NaCl-Lösung vom Serum befreit, wobei eine Centrifuge die besten Dienste leistet. Der gewaschene Blutkörperchenbrei wird sodann mit etwas Wasser und soviel reinem (alkohol- und säurefreiem) Aether versetzt, bis eine klare rothe Lösung entstanden ist, welche man zweckmässig noch so lange centrifugirt, bis sich keine Leukocyten mehr daraus absetzen. Dann kühlt man die völlig klare Lösung auf 0° ab, und setzt, falls nicht direkt Krystallisation eintritt, ¼ Vol. reinen, auf 0° abgekühlten Alkohol in ganz kleinen Mengen unter gutem Umrühren hinzu, schüttelt noch mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas, und lässt 24—48 Stunden bei — 5 bis — 10° stehen. War die Lösung einigermassen concentrirt, so gesteht sie fast ganz zu einer glitzernden Krystallmasse. Die Krystalle werden abfiltrirt, mit kleinen Mengen eiskalten Wassers gewaschen, und durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser von 20—30° durch Abkühlen und Versetzen mit ¼ Vol. Alkohol gereinigt; schliesslich trocknet man sie unter 0° über conc. Schwefelsäure. Grosse Verluste sind indessen bei diesem Verfahren unvermeidlich, da sich beim Wiederauflösen der Krystalle in lauem Wasser stets ein Theil derselben zersetzt (10). Nicht alle Blutarten eignen sich gleich gut zur Darstellung der

Krystalle; am leichtesten krystallisiren Meerschweinchen-, Eichhörnchen-, Ratten-, Hunde-, Pferde- und Katzenblut, weniger leicht Menschen-, Schaf- und Kaninchenblut, noch schwieriger Schweine-, Rinder- und Froschblut. Ausser im Blute der Wirbelthiere findet sich das Hämoglobin auch in den rothen Muskeln derselben, sowie auch bei einigen Wirbellosen, z. B. *Lumbricus, Ophiactes*.

Die Krystalle des Oxyhämoglobins zeigen je nach der Blutart, der sie entstammen, gewisse Verschiedenheiten in ihrer Form und in Wassergehalt; meist sind sie prismatisch oder nadelförmig, bei Meerschweinchen und Ratten dagegen rhombische Tetraëder (11) und nur beim Eichhörnchen hexagonale Tafeln, alle aber sind pleochromatisch. Der Gehalt an Krystallwasser beträgt 3—9·4%, welches beim Erhitzen der untet 0° getrockneten Krystalle auf 110° ohne Zersetzung derselben entweicht. In Wasser sind die Krystalle verschiedener Herkunft ungleich löslich; diejenigen aus Gänseblut lösen sich sehr leicht, schwerer die aus Pferdeblut, noch schwerer die aus Hunde- und Eichhörnchenblut und am schwierigsten die aus Ratten- und Meerschweinchenblut. In der Kälte werden sie durch wenig Alkohol unverändert aus ihren Lösungen ausgefällt, durch starken Alkohol werden sie aber zersetzt, ebenso durch Kochen mit Wasser. Das Hämoglobin ist durch seinen Gehalt an Eisen ausgezeichnet, welches in organischer Verbindung darin enthalten ist, d. h. durch die gewöhnlichen Reagentien nicht unmittelbar nachgewiesen werden kann, aber beim Verbrennen der Krystalle als rothe Asche (Eisenoxyd) zurückbleibt. Die procentische Zusammensetzung der Krystalle verschiedenen Ursprungs wurde fast identisch gefunden; für Hundeblutkrystalle z. B.: C: 53·85%; H: 7·32%; N: 16·17%, S: 0·39%; Fe: 0·43%; O: 21·84% (in Mittel) (12). Ob die Krystalle verschiedener Herkunft als chemisch identisch anzusehen sind, ist mindestens zweifelhaft; die bedeutenden Unterschiede hinsichtlich der Form und der Löslichkeit deuten vielmehr auf die Existenz verschiedener Hämoglobine hin.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, dass das Hämoglobin sich mit Gasen zu verbinden vermag, und die beschriebenen Krystalle sind denn auch Sauerstoff- oder Oxyhämoglobin. Wird die wässrige Lösung desselben ins Vacuum gebracht oder ein Wasserstoffstrom durch dieselbe hindurchgeleitet, so entweicht der nur lose gebundene Sauerstoff und es hinterbleibt eine Lösung von reinem Hämoglobin. Dieses ist auch krystallisirbar, doch nur schwierig (ROLLETT, KÜHNE); lässt man Blut in einer zugeschmolzenen Glasröhre faulen (wodurch die Eiweisskörper zerstört, das Oxyhämoglobin aber nur in Hämoglobin verwandelt wird), so erhielt man eine dunkelpurpurne Flüssigkeit, aus der beim Eintrocknen dünner Schichten Krystalle von Hämoglobin anschiessen (13). Auch durch gewisse Reductionsmittel, wie Schwefelammonium, weinsaures Eisenoxydulammon etc. wird Oxyhämoglobin in wässriger Lösung in Hämoglobin umgewandelt. 1 Grm. des letzteren vermag nach den neuesten, genauesten Bestimmungen 1·16 Cc. Sauerstoff (bei 0° und 1 Meter Hg-Druck (14) zu binden, nach älteren 1·566 Cc. (15). Diese Fähigkeit des Hämoglobins sich mit Sauerstoff zu verbinden, ist von der höchsten physiologischen Bedeutung, da auf derselben die Umwandlung des venösen Blutes in arterielles und der Transport von atmosphärischem Sauerstoff in die Gewebe und Organe des thierischen Organismus beruht.

Ausser dem Oxyhämoglobin existirt noch eine andere Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff das Methämoglobin, welches bei der Einwirkung gewisser Oxydationsmittel, wie Ferridcyankalium, Chamäleon etc., auf Hämoglobin entsteht. Dasselbe (vom Schwein) krystallisirt in rehfarbenen, mikroskopischen

Nadeln und Prismen, ist in Wasser mit brauner Farbe löslich, kann nicht durch blosses Auspumpen, wohl aber durch Fäulniss in Hämoglobin übergeführt werden (16). Ob das Methämoglobin mehr oder weniger Sauerstoff enthält als das Oxyhämoglobin ist noch nicht entschieden.

Mit Kohlenoxyd vereinigt sich Hämoglobin sehr leicht zu Kohlenoxydhämoglobin (17), welches auch entsteht, wenn man das genannte Gas durch eine Lösung von Oxyhämoglobin hindurchleitet, wobei der Sauerstoff ausgetrieben wird. Es bildet bläulichrothe Krystalle, die etwas schwerer löslich sind als die des Oxyhämoglobins. Durch Reductionsmittel wird das Kohlenoxydhämoglobin nicht verändert, daher behält mit Kohlenoxyd vergiftetes und dadurch hellroth gewordenes Blut beim Faulen seine helle Farbe; gegen Oxydationsmittel (Chamäleon, chlorsaures Kali, Jodjodkalium) ist es widerstandsfähiger als Oxyhämoglobin (18).

Ferner verbindet sich Hämoglobin mit Stickoxyd, Acetylen, Cyanwasserstoff, und zwar nimmt 1 Grm. desselben von allen diesen Gasen stets dasselbe Volum wie von Sauerstoff auf.

Das Hämoglobin zeigt schwach saure Eigenschaften; es vermag im Vacuum kohlensaure Alkalien zu zersetzen. In Folge dessen entweicht im Vacuum nicht nur die locker gebundene oder sogen. auspumpbare Kohlensäure des Serums aus dem ganzen Blut, sondern die Gesamtmenge derselben, indem sich das Hämoglobin der Körperchen in der Flüssigkeit löst.

Durch Erhitzen seiner wässrigen Lösung für sich und besonders mit Säuren oder Alkalien wird das Oxyhämoglobin leicht zersetzt unter Bildung von Eiweissstoffen (Acidalbuminen, bez. Albuminaten) und einen eisenhaltigen Farbstoff, dem Hämatin; ausserdem entstehen geringe Mengen von Ameisensäure, Buttersäure und Kohlensäure. Das Hämatin entsteht indessen nicht unmittelbar aus dem Blutfarbstoff, sondern aus sauerstofffreiem Hämoglobin wird durch Säurewirkung zunächst ein mit purpurrother Farbe löslicher Körper, das Hämochromogen, gebildet, welches bei Zutritt von Sauerstoff in Hämatin übergeht, bei Abwesenheit desselben unter weiterer Säurewirkung aber in eisenfreies Hämatoporphyrin (19). Zur Darstellung des Hämatins bereitet man sich zweckmässig erst die Verbindung desselben mit Salzsäure, das sogen. Hämin, indem man defibrinirtes Blut mit einem grossen Ueberschuss einer Mischung von 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 10—20 Vol. Wasser versetzt, die nach 24 Stunden abgesetzten Körperchen mit Wasser in einen Kolben bringt, mit dem halben Volum Aether schüttelt, den Aether abhebt, die wässrige Blutfarbstofflösung filtrirt und in flachen Schalen bei gewöhnlicher Temperatur zum Syrup verdunstet. Dieser wird sodann mit 10—20 Vol. Eisessig vermischt und ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich Häminkrystalle abscheiden; das Ganze wird sodann mit dem mehrfachen Vol. Wasser verdünnt und absitzen gelassen. Der Krystallbrei wird zur möglichst vollständigen Reinigung erst mit Wasser gewaschen, dann mit starker Essigsäure ausgekocht, bis alles Eiweiss daraus gelöst ist, wieder mit Wasser decantirt, dann filtrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Werden diese Krystalle in äusserst verdünnter Kalilauge gelöst und die filtrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, so fällt Hämatin als brauner, flockiger Niederschlag aus, der mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und dann getrocknet wird (zuletzt bei 120—150°) (20). So dargestelltes Hämatin ist blauschwarz, lebhaft metallglänzend, aber nicht erkennbar krystallinisch; zerrieben giebt es ein braunes Pulver. Beim Erhitzen zersetzt es sich erst oberhalb 180°, ohne zu

schmelzen unter Entwickelung von Blausäure und Hinterlassung einer Asche von Eisenoxyd (12·6§). In Wasser, Alkohol, Aether oder Chloroform ist Hämatin ganz unlöslich, ein wenig dagegen in Eisessig; von wässrigen Säuren wird es gar nicht, von alkoholischen etwas gelöst, mit grösster Leichtigkeit dagegen von ätzenden und kohlensauren Alkalien und selbst von Alkohol bei Gegenwart von kohlensaurem Kali. Diese alkalischen Lösungen sind schön roth, in dünnen Schichten olivengrün, die sauren dagegen braun. Gegen Alkalien ist Hämatin sehr beständig, etwas gegen concentrirte Salzsäure; von verdünnter Salpetersäure wird es beim Kochen langsam angegriffen, schnell von Chlor in alkalischer Lösung, und von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Abspaltung von Eisen in einen rothen Farbstoff (Hämatoporphyrin) umgewandelt. Die Zusammensetzung des Haematins entspricht der Formel $C_{68}H_{70}N_8Fe_2O_{10}$; mit Salzsäure verbindet es sich unter gewissen Umständen zu Hämin: $C_{68}H_{70}N_8Fe_2O_{10} + 2HCl$. Dieses bildet ein blauschwarzes, seideglänzendes, aus lauter mikroskopischen, braun durchsichtigen, flachen rhombischen Prismen bestehendes Krystallpulver; nach Högyes sind die Krystalle aber wahrscheinlich triklinisch und stets von derselben Form, gleichgültig, in welchen Formen das zur Darstellung verwandte Hämoglobin krystallisirt (21). In Wasser ist es völlig unlöslich, kaum löslich in heissem Alkohol oder Aether, sehr leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien: aus letzteren Lösungen fällt Salpetersäure Hämatin aus, und in der Mutterlauge kann dann das Chlor durch Silber bestimmt werden. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt das Hämin Salzsäure, es ist also eine salzartige Verbindung von Hämatin mit Salzsäure.

Das Hämatin vermag sich auch mit den alkalischen Erden zu braunen, unlöslichen Verbindungen zu vereinigen. Von besonderem Interesse ist der Zusammenhang des Hämatins mit dem Bilirubin und dem Urobilin, den Farbstoffen der Galle und des Harns: derselbe ist zwar noch nicht vollkommen klar gelegt, da es noch nicht gelungen ist, Bilirubin aus Hämatin darzustellen, aber er ist ganz unzweifelhaft erwiesen, da sowohl Hämatin (und Hämochromogen) als auch Bilirubin durch Behandlung mit starken Reductionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, leicht in Hydrobilirubin bez. Urobilin umgewandelt werden (22). Ein weiterer Beweis dafür liegt in der Identität der sogen. Hämatoïdinkrystalle (welche sich überall in alten Blutextravasaten finden) mit dem Bilirubin.

Das Hämoglobin und seine Derivate sind durch ihr spectroskopisches Verhalten ausgezeichnet, indem alle diese Körper sehr charakteristische Absorptionsspectren zeigen, an denen sie leicht und mit Sicherheit erkannt werden können. Concentrirte Lösungen lassen häufig gar kein Licht durch, dagegen treten die charakteristischen Absorptionsstreifen noch bei sehr verdünnten Lösungen deutlich hervor (s. a. Valentin, Zeitschr. f. Biol. 18, pag. 173).

Oxyhämoglobin lässt in 1§ Lösung in einer Schicht von 1 Centim. nur rothes Licht um *C* herum durch; verdünnt man nun allmählich, so wird der rothe Streifen breiter, und bei etwa 0·85§ tritt grünes Licht zwischen *E* und *F* auf; bei 0·65§ spaltet sich der breite Absorptionsstreifen zwischen *D* und *b* in zwei, welche bei steigender Verdünnung immer schmäler werden, indem sich der Zwischenraum zwischen beiden verbreitert; gleichzeitig hellt sich das Spectrum nach dem violetten Ende zu immer mehr auf, bis endlich bei Concentrationen von 0·01—0·003§ nur noch der Streifen bei *D* zu sehen ist. Derselbe berührt diese Linie bei 0·4§ und überdeckt sie bei steigender Concentration.

Hämoglobin lässt auch in 1§ Lösung einen schmalen Streifen grünes

Licht bei *F* durch; bei zunehmender Verdünnung tritt aber nur ein Absorptionsstreifen auf, welcher dem Raum zwischen den beiden Streifen des Oxyhämoglobins entspricht.

Methämoglobin zeigt in alkalischer Lösung 3 Streifen, einen schmalen in Roth und zwei breitere, welche in ihrer Lage fast vollkommen mit den Oxyhämoglobinstreifen übereinstimmen.

Kohlenoxydhämoglobin giebt zwei Streifen, welche genau dieselbe Lage haben, wie die Oxyhämoglobinstreifen, aber durch Behandlung mit Schwefelammonium oder anderen Reductionsmitteln nicht zum Verschwinden gebracht werden können.

Hämochromogen zeigt in genügend verdünnten alkalischen Lösungen einen tiefschwarzen Streifen zwischen *D* und *E*, und einen zweiten, nicht so dunklen und bei steigender Verdünnung früher verschwindenden zwischen *E* und *b*, und diese Linien mit den Rändern überdeckend.

Hämatin giebt, je nachdem es in Alkalien oder Säuren gelöst ist, verschiedene Spectren. In ersterer Lösung ist nur ein einziger Streifen zwischen *C* und *D*, nahe an letzterem, zu sehen, in (oxal-) saurer, alkoholischer Lösung aber vier: ein scharfer, etwa in der Mitte zwischen *C* und *D*, ein sehr zarter nahe an *D* (auf der Seite nach *E* hin), ein dritter breiterer nahe an E und ein vierter breitester bei *F* (letztere beide auf der Seite nach *D* hin). Werden alkalische Hämatinlösungen mit reducirenden Substanzen behandelt, so treten an Stelle des einen Streifens, der verschwindet, zwei neue auf: einer etwa in der Mitte zwischen *D* und *E*, und ein schwächerer zwischen *E* und *b*, beide Linien mit seinen Rändern bedeckend. Dieses Spectrum wird als dasjenige des reducirten Hämatins bezeichnet; durch Schütteln mit Luft geht es wieder in das des Hämatins über.

In allen beschriebenen Spectren ist besonders das violette Ende etwas verkürzt, um so mehr, je grösser die Concentration der untersuchten Lösung; das rothe dagegen nur sehr wenig (23).

Der Gehalt des Blutes an Hämoglobin schwankt etwas je nach Alter und Geschlecht. Am reichsten daran ist das Blut der Neugeborenen; setzt man dessen relativen Farbstoffgehalt = 100, so ist der des Blutes von $\frac{1}{2}$ bis 5 Jahren = 55; 5—15 Jahren = 58; 15—25 Jahren = 64; 25—45 Jahren = 72; 45—60 Jahren = 63 (24). Das Blut der Männer ist auch durchschnittlich etwas farbstoffreicher als dasjenige der Frauen; 100 Grm. Blut von gesunden Männern enthält 12·09 bis 15·07 Grm. Hämoglobin, von gesunden Frauen: 11·57—13·69 Grm., von schwangeren Frauen: 8·81—11·67 Grm. (25). Innerhalb des Gefässsystems ist der Hämoglobingehalt des Blutes zu gleichen Zeiten und unter gleichen Bedingungen an allen Punkten derselbe. Die angeführten Zahlen lassen erkennen, dass die Grenzen, zwischen denen der Hämoglobingehalt verschiedener gesunder Individuen schwankt, nicht sehr weite sind; bei gewissen Krankheiten jedoch, besonders Chlorose, Anämie, Leukämie, kann derselbe sehr bedeutend, bis auf $\frac{1}{5}$ des normalen, sinken bei gleichzeitiger starker Abnahme der Anzahl der rothen Körperchen.

2. Die weissen oder farblosen Blutkörperchen, Leucocyten sind bewegungsfähige Zellen, welche einen oder mehrere Kerne besitzen, und mit den weissen Lymph- und Eiterzellen identisch sind. Sie kommen von verschiedener Grösse und Form vor (26), und es ist höchst wahrscheinlich, dass die neuen Formelemente, welche von verschiedenen Forschern in der letzten Zeit im Blute

gefunden worden, nur Umwandlungs- oder Zerfallsprodukte der bereits bekannten eigentlichen Leukocyten sind (27). Ihre Anzahl im normalen Blute ist jedenfalls sehr viel mal geringer, als die der rothen Körperchen, aber aus weiter unten zu erwähnenden Gründen noch nicht genau bekannt, (nach MALASSEZ schwankt das Verhältniss derselben zu den rothen Körperchen bei gesunden Personen zwischen 1:1250 und 1:650); bei gewissen Krankheiten, besonders lienaler Leukämie, ist ihre Menge dagegen so bedeutend vermehrt, bei gleichzeitiger Verminderung der rothen Körperchen, dass das Blut eine hellere Farbe erhält. Ueber ihre chemischen Bestandtheile ist vorläufig noch wenig bekannt. Vermischt man Peptonblut (s. u. Gerinnung) unmittelbar nach dem Austritte aus der Ader mit dem gleichen Volumen halbgesättigter Bittersalzlösung, macht es dann mit Aether lackfarbig und centrifugirt nun, so setzen sich die Leukocyten als eine weisse Scheibe am Boden des Gefässes ab, welche aus Kernen, zerbröckeltem Protoplasma und undeutlichen Fasern besteht (WOOLDRIDGE). Sie lösen sich in verdünnten Alkalien, nicht aber in 0·2$\frac{0}{0}$ Salzsäure, in Kochsalz oder schwefelsaurer Magnesia; Pepsin verdaut nur sehr langsam einen Theil davon; Alkohol und Aether entziehen Lecithin und Cholesterin (28). Ausserdem enthalten sie Eiweisskörper und Nucleïn (29), sowie Glykogen (30).

Blutgerinnung. Die Leukocyten sind ausserordentlich leicht veränderliche Gebilde, welche wahrscheinlich schon *intra vitam* innerhalb des Kreislaufs fortwährend zu Grunde gehen; hat das Blut einmal den Organismus verlassen, so zerfallen sie bis auf eine geringe Anzahl und die Folgen äussern sich in der Gerinnung des Blutes. Verfolgt man dieselbe mikroskopisch, so sieht man die Leukocyten ihre Form verändern, zu Körnermassen werden, von denen aus sich ein Netzwerk feinster Fäden durch die Flüssigkeit erstreckt, und schliesslich bleiben nur diese Fäden mit einigen wenigen eingeschlossenen Körnern zurück, während die meisten der letzteren verschwinden. Geht schon aus dieser Beobachtung deutlich hervor, dass die Leukocyten bei der Blutgerinnung stark betheiligt sind, so finden sich weitere Stützen bez. Beweise dafür in folgenden Thatsachen. Die Anzahl der Leukocyten im ganzen Blute ist stets viel bedeutender, als im defibrinirten; in 11 Versuchen wurde der Verlust an Leukocyten während der Gerinnung zu 71·3$\frac{0}{0}$ im Mittel gefunden (31). Die Produkte dieses Zerfalls sind nach ALEX. SCHMIDT einerseits das Gerinnungssubstrat (Fibrinogen und Paraglobulin, s. Eiweisskörper) und andrerseits das Fibrinferment (32). Das Gerinnungssubstrat ist auch bereits im circulirenden Blute enthalten, nicht aber unter normalen Verhältnissen das Fibrinferment, dessen Anwesenheit nothwendige Bedingung für den Vorgang der Gerinnung d. h. der Umwandlung und Vereinigung von Fibrinogen und Paraglobulin zu Fibrin, ist. Die Menge des letzteren wächst in geradem Verhältnisse mit der Menge des Fibrinogens und (nach SCHMIDT) des Paraglobulins, doch bleibt von letzterem immer ein Theil unverändert in der Flüssigkeit gelöst. Während des physiologischen Zerfalls der Leukocyten innerhalb der Blutbahn wird wahrscheinlich auch Ferment gebildet, allein sofort wieder vernichtet; injicirt man eine Fermentlösung direkt in eine Vene, so tritt nur bei verhältnissmässig grossen Mengen unmittelbar Gerinnung des Blutes und in Folge dessen der Tod ein, geringere Mengen kommen gar nicht zur Wirkung und verschwinden binnen kurzer Zeit aus dem Blute (33). Während der spontanen Gerinnung des Blutes ausserhalb des Körpers werden rasch grosse Mengen Ferment gebildet; dieselben bleiben zum grössten Theile in der Flüssigkeit, dem Serum, gelöst. Fällt man dieses mit absolutem Alkohol und lässt den Niederschlag

mehrere Wochen bis Monate (um das Eiweiss möglichst vollständig unlöslich zu machen) unter Alkohol stehen, filtrirt ihn ab und trocknet ihn an der Luft, so kann man durch viertelstündiges Behandeln desselben mit Wasser und Filtriren eine sehr wirksame Fermentlösung erhalten (A. SCHMIDT).

Dieser Zerfall der Leukocyten kann unter gewissen Bedingungen zwar nicht vollständig verhindert aber doch beträchtlich verzögert werden, sodass die Flüssigkeit nicht gerinnt. In dieser Weise wirkt möglichst schnelles Abkühlen des aus der Ader kommenden Blutes auf 0°, oder Vermischen desselben mit conc. Lösungen von Neutralsalzen (am besten 28proc. schwefelsaure Magnesialösung), oder Injection gewisser Stoffe in den Kreislauf. Lässt man auf 0° gekühltes Blut einige Stunden bei dieser Temperatur stehen, so senken sich allmählich die rothen und weissen Körperchen (letztere zuletzt) und über denselben steht eine farblose oder gelbliche klare Flüssigkeit, das Plasma; aus dem mit Salzlösungen vermischten Blute erhält man ebenso das sogen. Salzplasma. Lässt man das Plasma sich auf Zimmertemperatur erwärmen, so gerinnt es nur äusserst langsam, schnell dagegen auf Zusatz einer Fibrinfermentlösung, oder von Serum, oder noch besser von defibrinirtem Blute. Salzplasma gerinnt unter diesen Umständen nicht, sondern erst nach Verdünnung mit Wasser, da Salze in dieser Concentration hemmend auf den Gerinnungsprocess einwirken. Andrerseits ist aber für das Zustandekommen desselben ein gewisser Salzgehalt der Flüssigkeit nöthig, denn salzfreie Lösungen von Fibrinogen und Paraglobulin in verdünnten Alkalien gerinnen auf Fermentzusatz allein nicht, sondern erst auf Zusatz von etwas Kochsalz; ohne letzteres bildet sich nur ein in Alkalien schwer löslichen Zwischenprodukt (A. SCHMIDT). Gefrorenes Plasma gerinnt nach A. SCHMIDT beim Aufthauen sofort.

Nach HAMMARSTEN (34) ist indessen das Paraglobulin nicht direkt zur Gerinnung nothwendig, vielmehr ist es das Fibrinogen allein, welches unter Ausscheidung von Fibrin gerinnt — ein Vorgang, der der Caseïngerinnung durch Lab und auch der Eiweissgerinnung durch Hitze überhaupt analog ist. Trotzdem übt das Paraglobulin einen Einfluss bei der Gerinnung aus, doch kann dieser noch nicht näher definirt werden. Gewisse natürliche Transsudate (Hydrocele) können, wie von A. SCHMIDT gefunden, durch Fermentzusatz allein nicht zur Gerinnung gebracht werden, wohl aber durch Ferment + Paraglobulin (Serum); es gelingt aber aus solchen Flüssigkeiten ein Fibrinogen abzuscheiden, welches mit Ferment allein gerinnt, woraus HAMMARSTEN auf die Anwesenheit gerinnungshemmender Substanzen in solchen Transsudaten schliesst. Derselbe fand auch, dass in solchen Fällen ein Zusatz von Chlorcalcium ebenso »fibrinoplastisch« wirkt, wie das Paraglobulin (35).

Auch durch intravenöse Injection von Pepton, kann das Blut seine Fähigkeit zu gerinnen vollkommen oder doch in sehr hohem Grade einbüssen. Spritzt man einem Hunde 0·3 Grm. Pepton pro Kilo Körpergewicht in 0·5 $\frac{0}{0}$ NaCl-Lösung gelöst in Einem Zuge in die Jugularis ein, so zeigt sich schon eine Minute nach der Operation das aus der Carotis entnommene Blut vollkommen gerinnungsunfähig, sodass erst bei Eintritt der Fäulniss leichte Fibrinflöckchen sich auszuscheiden beginnen. Nach einer Stunde aber hat das im Körper circulirende Blut seine Gerinnbarkeit wieder erlangt, und widersteht nun auch der Einwirkung einer neuen Peptoninjection; erst nach ca. 24 Stunden kann es durch Pepton wieder ungerinnbar gemacht werden. Letzteres verschwindet dabei so rasch aus dem Blute, dass es schon ½ Minute nach der Injection nicht mehr in demselben nachgewiesen werden kann (36). Bei Kaninchen ist Pepton wirkungslos, aber durch

Injection von Hundepeptonblut wird ihr Blut auch gerinnungsunfähig (FANO). Immerhin ist diese Gerinnungsunfähigkeit keine absolute, denn wenn man das Peptonblut oder das durch Centrifugiren daraus abgeschiedene Peptonplasma mit Wasser verdünnt oder Kohlensäure einleitet, so gerinnt dasselbe ebenso wie normales Blut. Doch ist nicht Alles zur Gerinnung Nöthige im Plasma gelöst vorhanden, sondern wird z. Th. erst durch das Wasser oder die Kohlensäure aus den aufgeschwemmten Leukocyten gebildet, denn wenn man diese durch genügend lange fortgesetztes Centrifugiren völlig aus dem Peptonplasma entfernt, so hat es damit auch seine Gerinnbarkeit durch Fibrinferment, Kohlensäure oder Verdünnung mit Wasser verloren. Trotzdem ist noch ein gerinnungsfähiger Körper darin enthalten, denn wenn man erst Kohlensäure durchleitet und dann Fibrinferment zusetzt, so tritt sehr leicht Gerinnung ein. Dieselbe Wirkung wie das Fibrinferment wird durch einen aus Lecithin und einer kleinen Menge Fettsäuren bestehenden Alkohol-Aetherauszug von Lymphdrüsenzellen hervorgebracht; dieser wirkt an sich auch ohne Kohlensäuredurchleitung, hat man aber die Fettsäuren erst durch Soda neutralisirt, so ist Kohlensäure (oder eine andere Säure) zur Gerinnung nothwendig (37). Neurinhaltiges Lecithin ist unwirksam (37); dagegen bewirken andere lecithinreiche Zellen, wie Hefe und Spermatozoën, in durch Abkühlung erhaltenem normalen Pferdeblutplasma rasch Gerinnung (38). Aehnlich wie Injectionen von Pepton wirken auch solche von Pepsin, Pankreatin, Fibrinferment und Jauche (39).

Welche Veränderungen die Leukocyten in Folge solcher Injectionen erleiden, ist noch nicht sicher bekannt; ALBERTONI fand nach Pankreatininjection gar keine mehr im Blute und BOJANUS, HOFFMANN und HEYL fanden in ihren Versuchen ihre Anzahl wenigstens erheblich verringert und nehmen ebenfalls an, dass die verschwundenen zerstört worden. Dem entgegengesetzt fand WOOLDRIDGE (28) nach Peptoninjection das Gewicht der Leukocyten vergrössert (von 0·46 Grm. in 100 Ccentim. Normalblut auf 0·59 Grm. in 100 Ccentim. Peptonblut, von 0·39 auf 0·57, und von 0·31 auf 0.41 Grm.) worin eine Stütze für die Vermuthung liegt, dass wenigstens ein Theil des Peptons von ihnen aufgenommen worden sei (HOFMEISTER), und FANO giebt an, dass das Gewicht der rothen Körperchen durch Peptoninjection vergrössert werde (40). Endlich mag noch erwähnt werden, dass man diejenigen Leukocyten, welche sich im defibrinirten Blute finden, als verschieden von denjenigen, welche bei der Gerinnung zu Grunde gehen, betrachtet hat, da sie eben zu dieser nichts beitragen.

II. Aufgelöste Bestandtheile des Blutes. Aus dem bisher Mitgetheilten geht deutlich hervor, dass im Blute äusserst leicht chemische Veränderungen eintreten, welche nicht ohne Einfluss auf die Qualität der gelösten Stoffe bleiben können. Wenn die Leukocyten wirklich einem stetigen, physiologischen Zerfall innerhalb des Kreislaufs unterliegen, so müssen die Produkte desselben wenigstens theilweise in die Blutflüssigkeit übergehen, sie verschwinden aber auch wieder daraus. Daher kann man zur Zeit nicht mit völliger Sicherheit angeben, welche Bestandtheile im kreisenden Blute gelöst vorhanden sind, sondern höchstens, welche in der auf die eine oder die andere Art erhaltenen Blutflüssigkeit, dem Plasma oder dem Serum, gefunden worden sind. Das Plasma ist (oder soll sein) Blut minus aufgeschwemmte geformte Elemente; man erhält es am reinsten durch möglichst schnelles Abkühlen frischen Aderlassblutes auf 0° und Absitzenlassen der Körperchen, es bildet eine farblose oder gelbliche klare Flüssigkeit, die unter den oben angegebenen Bedingungen gerinnt. Das Serum ist defibrinirtes Blut minus Körperchen; man erhält es am besten, wenn

man Blut in cylindrischen Gefässen auffängt, nach ein paar Minuten den Rand des sich bildenden Gerinnsels an der Oberfläche von der Gefässwand vorsichtig ablöst und nunmehr das Ganze einige Stunden lang centrifugirt, es ist eine dem Plasma äusserlich gleichende Flüssigkeit aber völlig ungerinnbar. Plasma und Serum enthalten beide Eiweisskörper gelöst, ersteres Fibrinogen, Paraglobulin (ist vielleicht ein Gemenge von zwei Eiweissstoffen) (84) und Serumalbumin, letzteres nur Paraglobulin und Serumalbumin.

Die quantitativen Verhältnisse sind noch wenig untersucht. HAMMARSTEN (41) fand in einigen vergleichenden Bestimmungen das Serum ärmer an Globulinen und festen Stoffen überhaupt als das entsprechende Plasma, wie folgende Tabelle zeigt:

No.	Feste Stoffe		Gesammteiweiss		Globuline		Serumalbumin		Lecithin, Fett, Salze etc.	
	Plasma	Serum	Plasma	Serum	Plasma	Serum	Plasma	Serum	Plasma	Serum
1.	8·040%	7·67%	6·70%	6·28%	4·87%	4·483%	1·83%	1·797%	1·34%	1.39%
2.	8·60%	8·50%	7·10%	6·95%	4·35%	4·167%	2·75%	2·783%	1·50%	1·55%
3.	8·085%	7·72%	7·035%	6·682%	4·25%	3·855%	2·785%	2·827%	1·05%	1·038%

Dieses Minus an Globulinen rührt offenbar von der Fibrinausscheidung her; die Menge des erhaltenen Fibrins (0·62% in No. 1) ist aber nach HAMMARSTEN kleiner als diejenige ursprünglich im Plasma vorhanden gewesenen Fibrinogens, auch wird ein Theil des durch die Fibrinausscheidung bedingten Verlustes durch den Austritt von Paraglobulin aus den zerfallenden Leukocyten compensirt wie denn nach M. SCHMIDT alles Paraglobulin aus dieser Quelle stammt und im reinen Plasma gar nicht enthalten ist. Mit völliger Genauigkeit werden sich diese Verhältnisse erst ermitteln lassen, wenn eine Methode zur Bestimmung des Fibrinogens neben Paraglobulin gefunden sein wird.

Die Menge des Gesammteiweisses im Serum schwankt etwa zwischen 6—8% doch ist das gegenseitige Verhältniss zwischen Paraglobulin und Serumalbumin bei verschiedenen Thierarten ein sehr verschiedenes wie aus folgender Tabelle hervorgeht (42):

Serumart (100 Ccentim.)	Feste Stoffe	Gesammt-eiweiss	Globulin	Serum-albumin	Lecithin, Fett, Salze etc.	Paraglobulin Serumalbumin
	%	%	%	%	%	
Pferdeblutserum	8·597	7·257	4·565	2·677	1·340	1 : 0·591
Rindsblutserum	8·965	7·499	4·169	3·330	1·466	1 : 0·842
Menschenblutserum . . .	9·208	7·620	3·103	4·516	1·588	1 : 1·511
Kaninchenblutserum . .	7·525	6·225	1·788	4·436	1·299	1 : 2·5
Hundeblutserum (SALVIOLI)	—	5·82	2·05	3·77	—	1 : 1·84

Vorstehende Zahlen sind Mittelwerthe aus mehreren Bestimmungen an Blut von verschiedenen Individuen; vergleicht man die Maxima und Minima, so wird man zu dem Schluss geführt, dass individuelle Schwankungen in der Zusammensetzung des Blutes vorkommen. Für menschliches Blut schwankten in 6 Fällen die Werthe in folgenden Grenzen (Reihenfolge wie in der Tabelle): 8·49—10·21%; 7·02—8·11%; 2·49—3·78%; 3·85—5·38%; 1·32—2·10%; 1:1·02—1:1·97. Bemerkenswerth sind die engen Grenzen für das Gesammteiweiss im Gegensatze zu den ziemlich weiten für die einzelnen Eiweissstoffe, was darauf hinzudeuten scheint, dass für den Organismus die Gesammtmenge des Eiweisses von grösserer Wichtigkeit ist als das Verhältniss, in welchem die einzelnen Stoffe gemischt sind. Indessen scheint dieses Verhältniss nach Versuchen von SALVIOLI (43) wenigstens bei höheren Thieren (Hund) individuell constant zu sein, denn er fand zwar bei verschiedenen Individuen Unterschiede im Gehalte des Serums an

Paraglobulin und Serumalbumin, aber bei einem und demselben Individuum änderten sich die Zahlen kaum bei Hunger oder starker Fleischfütterung, während andrerseits BURCKHARDT (84) nach Hunger stets eine Zunahme des (durch Dialyse gefällten) Paraglobulins und Abnahme des Serumalbumins bei Hunden beobachtete. Ebenso konnte TIEGEL (43) bei Schlangen während des Hungers ein fast vollständiges Verschwinden des Serumalbumins nachweisen. (Die nähere Beschreibung von Fibrinogen, Paraglobulin und Serumalbumin s. u. Eiweisskörper.)

Von nicht zu den Eiweisskörpern gehörenden organischen Stoffen sind in Blutserum gefunden worden (44):

1. Zucker, jedenfalls Dextrose, da derselbe nach ABELES (45) u. A. rechtsdrehend ist; sein Vorkommen ist nicht an den Zuckergehalt der Nahrung gebunden. Die Menge desselben fand MERING im Carotisserum des Hundes zu 0·115—0·235 ℔ (46).

2. Harnstoff im menschlichen Blute zu 0·016 ℔ (PICARD) (46), beim Hunde zu 0·011—0·085 ℔. 3. Carbaminsäure (DRECHSEL) (47), 4. Harnsäure namentlich bei Gicht, (GARROD) (48); bei Hühnern, (MEISSNER) (49), 5. Kreatin (VOIT) (50), 6. Hippursäure, 7. Fleischmilchsäure (SPIRO) (51), 8. Bernsteinsäure (MEISSNER) (52).

9. Fette kommen stets im Plasma und Serum vor; letzteres ist nach stark fetthaltiger Nahrung milchig getrübt und kann dann bis 1·25 ℔ enthalten (RÖHRIG) (53). Die Fette verschwinden rasch wieder aus dem Blute (54); sie sind stets mit Cholesterin und Lecithin gemengt. Da übrigens auch aus ganz klarem Serum geringe Mengen von Fett abgeschieden werden können, müssen sie z. Th. darin gelöst sein, der grösste Theil findet sich aber im emulgirten Zustande vor.

10. Farbstoffe. Die gelbliche Farbe des Plasmas und Serums rührt von einem nicht näher bekannten goldgelben Farbstoffe (Luteïn?) her; im Pferdeblutserum fand HAMMARSTEN (55) Bilirubin. Möglicherweise sind aber diese Stoffe nicht als solche sondern als Chromogene im Serum enthalten (SETSCHENOW) (56).

Von mineralischen Substanzen hat man im Blute gefunden: Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen (Mangan, Kupfer), Chlor, Kohlensäure, Phosphorsäure (Phosphor und Schwefel in organischen Verbindungen), Spuren von Schwefelsäure und Kieselsäure. In welcher Weise dieselben zu Salzen untereinander verbunden sind lässt sich gegenwärtig noch nicht mit vollkommener Sicherheit angeben, da wir kein Mittel besitzen, um zu entscheiden, welche Salze in einer gemischten Lösung mehrerer Salze verschiedener Basen und Säuren vorhanden sind. Die Analyse der Blutasche kann auch keinen unmittelbaren Aufschluss über diesen Punkt geben, da bei der Einäscherung Aenderungen in der Zusammensetzung der Salze eintreten können. Aus dem Schwefel der Eiweisskörper und dem Phosphor des Lecithins entstehen Schwefelsäure und Phosphorsäure, welche vorhandene Carbonate zersetzen; die Chloride der Alkalien werden beim Glühen in feuchter Kohlensäure theilweise unter Entweichen von Chlorwasserstoff zersetzt, wenn nicht ein grosser Ueberschuss von kohlensaurem Alkali zugegen ist, und in derselben Weise wirken neugebildete Schwefel- und Phosphorsäure. Auch die grosse Flüchtigkeit der Chloralkalien kann zu Verlusten bei der Einäscherung Veranlassung geben. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass die Mineralbestandtheile auf die Körperchen und das Plasma vertheilt sind und zwar z. Thl. mit den Eiweissstoffen verbunden. Das Paraglobulin ist nur durch Vermittelung der Salze im Serum gelöst, der phosphorsaure Kalk

ebenso durch die Eiweisskörper, und wenn letztere durch Coagulation abgeschieden werden, fällt stets der phosphorsaure Kalk wenigstens theilweise mit aus. Dennoch können wir mit Bestimmtheit die Anwesenheit gewisser Salze in der Blutflüssigkeit behaupten: des Chlornatriums, weil dessen Bestandtheile in weitaus überwiegender Menge vorhanden sind; des sauren kohlensauren Natrons, weil das Serum sich im Vacuum wie eine Lösung dieses Salzes verhält; der phosphorsauren alkalischen Erden, weil die vorhandenen Mengen Phosphorsäure und alkalische Erden annähernd äquivalent sind, diese Salze in Eiweisslösungen löslich sind und mit den coagulirten Eiweissstoffen ausfallen, und salzartiger Verbindungen des Paraglobulins, da dieses nur durch Vermittlung der Salze gelöst ist. Von Wichtigkeit in dieser Hinsicht erscheint auch die Thatsache, dass Kalk, Magnesia, Phosphorsäure und Chlor direkt aus dem Serum durch die gewöhnlichen Reagentien ausgefällt werden können (74).

Die Reaction des frischen Blutes, bez. des Plasmas, ist deutlich alkalisch, wird aber während der Gerinnung schwächer, da das aus dem Zerfall der Leukocyten hervorgehende Paraglobulin einen Theil des Alkalis neutralisirt (gesättigte Lösungen von Paraglobulin in sehr verdünnten Alkalilaugen reagiren neutral). Dieser alkalischen Reaction wegen hat man das Blut als eine alkalische Flüssigkeit angesehen, aber mit Unrecht, denn es enthält in Wirklichkeit saure Salze, wie saures kohlensaures Natron (57). Daher hat auch eine Bestimmung der Alkalinität des Blutes, durch Titrirung mit einer verdünnten Säure, keinen Sinn, da 1 Aeq. der zugesetzten Säure aus dem Bicarbonat 2 Aeq. Kohlensäure austreibt, somit nicht die Alkalinität, sondern die Acidität bei der Titrirung herabgesetzt wird. Fügt man zu frischem Serum titrirte Natronlauge im Ueberschuss, fällt dann mit Chlorbaryum aus und titrirt das Filtrat mit Säure bis neutral, so verbraucht man stets weniger Säure, als der anfangs zugesetzten Natronlauge entspricht — ein Beweis, dass in dem Serum saure Salze vorhanden sind. Auf diese Weise wurde z. B. gefunden, dass 100 Ccentim. menschliches Serum 0·1088 Grm. NaOH (mit Lakmus titrirt) bez. 0·1482 Grm. (mit Phenolphtaleïn) zu binden vermögen, ebenso Rinderserum (57). Lässt man Serum gegen Wasser diffundiren, so ist das Diffusat noch saurer als das angewandte Serum, da Säuren schneller diffundiren, als neutrale Salze.

Quantitative Zusammensetzung des Blutes. Nach dem, was oben über die einzelnen Bestandtheile des Blutes mitgetheilt worden, ist es kaum nöthig noch besonders auf die ausserordentlichen Schwierigkeiten hinzuweisen, welche sich der genauen Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des Blutes entgegenstellen. Schon die Bestimmung des Gewichtes der feuchten Blutkörperchen ist nur unter ganz besonderen Verhältnissen möglich, diese selbst aber kann man immer nur mit, sei es auch noch so wenig, Serum oder einer Salzlösung durchtränkt erhalten, und im letzteren Falle liegt die Gefahr nahe, dass sie durch Diffusion gegen die Waschflüssigkeit Aenderungen in ihrer Zusammensetzung erfahren haben. Da ferner das Gesammtblut seiner Gerinnbarkeit wegen nur selten eine Trennung von Körperchen und Plasma erlaubt, hat man in der Regel das frische Blut defibrinirt, und hierauf Körperchen und Serum getrennt untersucht. In folgender Tabelle sind drei Analysen verschiedener Blutarten zusammengestellt, welche von demselben Beobachter (Bunge) (58) herrühren, nach derselben Methode ausgeführt und daher untereinander vergleichbar sind, was natürlich für Analysen verschiedener Autoren nach verschiedenen Methoden nicht ohne Weiteres gilt.

Bestandtheile	Schweineblut				Pferdeblut				Rinderblut			
	Korperchen in		Serum in		Körperchen in		Serum in		Körperchen in		Serum in	
	43·68 T.	100 Th.	56·32 T.	100 Th.	53·15 T.	100 Th.	46·85 T.	100 Th.	31·87 T	100 Th	68·13 T.	100 Th.
Wasser	27·61	63·21	51·79	91·96	32·36	60·89	42·01	89·66	19·12	59·99	62·22	91·33
Feste Stoffe	16·07	36·79	4·53	8·04	20·79	39·11	4·84	10·34	12·75	40·01	5·91	8·67
Hämoglob.	11·40	26·10	—	—	—	—	—	—	8·94	28·05	—	—
Eiweiss	3·76	8·61	3·81	6·77	—	—	—	—	3·42	10·73	4·99	7·32
Org. Stoffe	0·52	1·20	0·28	0·50	—	—	—	—	0·24	0·75	0·38	0·56
Anorg. „	0·39	0·89	0·43	0·77	—	—	—	—	0·15	0·48	0·54	0·79
Kali	0·2421	0·5543	0·0154	0·0273	0·262	0·492	0·013	0·027	0·0238	0·0747	0·0173	0·0254
Natron	—	—	0·2406	0·4272	—	—	0·208	0·443	0·0667	0·2093	0·2964	0·4351
Magnesia	0·0069	0·0158	0·0021	0·0038	—	—	—	—	0·0005	0.0017	0·0031	0·0045
Kalk	—	—	0·0072	0·0136	—	—	—	—	—	—	0·0070	0·0126
Eisenoxyd	—	—	0·0006	0·0011	—	—	—	—	—	—	0·0007	0·0011
Chlor	0·0657	0·1504	0·2034	0·3611	0·102	0·193	0·176	0·375	0·0521	0·1635	0·2532	0·3717
Phosphors.	0·0903	0·2067	0·0106	0·0188	—	—	—	—	0·0224	0·0703	0·0181	0·0266

Aus diesen Zahlen geht die merkwürdige Thatsache hervor, dass die Blutkörperchen reicher an Kali sind, als das Serum, und dass sie bei manchen Thieren gar kein Natron enthalten, welches seinerseits in grösster Menge im Serum aufgespeichert ist; auch der Chlorgehalt findet sich beim Serum grösser als bei den Körperchen, während hinsichtlich der Phosphorsäure das umgekehrte Verhältniss obwaltet. Auf Grund dieser Thatsache und weiterer Beobachtungen über die Wirkung der Kalisalze auf den Organismus hat Bunge die Hypothese aufgestellt, dass die rothen Blutkörperchen unter anderen auch die Function haben, aus dem Blute die giftigen Kalisalze soweit nöthig aufzunehmen und allmählich in den Nierencapillaren in den Harn wieder auszuscheiden (59). Ein direkt angestellter Versuch (60) zeigte ihm später, dass die aus defibrinirtem Rinderblute abgeschiedenen Körperchen aus einer verdünnten Lösung von phosphorsaurem und kohlensaurem Kali kein Kali aufnehmen, indessen ist zu berücksichtigen, dass die Körperchen, bereits mit Kali gesättigt, oder abgestorben und deshalb zur Kaliaufnahme untauglich sein konnten. Ferner verdient der Umstand Beachtung, dass (wenigstens beim Schwein und Rind) der Kalk nur im Serum enthalten ist, sowie dass der Kali- und Natrongehalt aller Blutarten im Serum fast genau derselbe ist, während sich bei den Körperchen gewisse Verschiedenheiten in dieser Hinsicht zeigen.

Die Frage, ob das Blut aus verschiedenen Gefässbezirken desselben Individuums merkliche Verschiedenheiten in seiner Zusammensetzung darbiete, ist — abgesehen vom Unterschiede des arteriellen und venösen Blutes, s. a. unter Blutgase, — noch nicht mit völliger Sicherheit entschieden; *a priori* muss man dieselben erwarten, aber die analytischen Methoden sind für solche Untersuchungen noch nicht genügend ausgebildet (61).

Blutgase. Ausser den bisher abgehandelten Bestandtheilen enthält das Blut noch gewisse Gase, welche theils in den Lungen aus der atmosphärischen Luft aufgenommen, theils innerhalb der Gewebe und des Blutes gebildet werden. Diese Gase sind Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Der Gehalt des Blutes an denselben ist nicht an allen Punkten des Kreislaufs derselbe; die grössten Unterschiede zeigen sich beim arteriellen und venösen, da ersteres reich an Sauerstoff und arm an Kohlensäure, letzteres umgekehrt arm an Sauerstoff und reich an Kohlensäure ist. Uebrigens ist der absolute Gasgehalt auch individuellen Schwankungen unterworfen. Wird Blut in das Vacuum gebracht, so

lässt es seine Gase entweichen; hierauf gründet sich die Methode zur Entgasung des Blutes, bez. zur Bestimmung seines Gasgehaltes. Die Quecksilberpumpen, deren man sich zu diesem Zwecke bedient, müssen aber eine besondere Einrichtung haben, da die Eigenschaft des entgasten Blutes, mit grösster Begierde wieder Gase aufzunehmen, es unumgänglich nöthig macht, das ausgetriebene Gas vor der Compression behufs Ueberführung in das Messgefäss von dem Blute abzuschliessen. Pumpen, welche dies gestatten, sind von C. LUDWIG (62) und E. PFLÜGER (63) construirt worden.

Der erste, welcher im frischen Blute Gase mittelst der Luftpumpe nachwies, war ROBERT BOYLE (64); PRIESTLEY wies den Sauerstoff, DAVY die Kohlensäure in den Blutgasen nach. Spätere Untersuchungen schienen diese Resultate wieder in Frage zu stellen, bis MAGNUS Sauerstoff, Kohlensäure und Stickstoff mit Sicherheit als Bestandtheile der Blutgase erkannte und dieselben auch quantitativ zu bestimmen versuchte. LOTHAR MEYER (65) untersuchte sodann die mittelst einer eigenthümlichen Methode aus dem Blute erhaltenen Gase nach dem Verfahren von BUNSEN und bestimmte auch die durch Zusatz von Weinsäure frei gemachte gebundene Kohlensäure des Blutes. Aber erst durch die Arbeiten von C. LUDWIG (66) und seinen Schülern wurden die Methoden der Blutgasgewinnung so verbessert, dass die Untersuchung derselben wirklich fruchtbringend wurde. Spätere Versuche von E. PFLÜGER und dessen Schülern haben dann zu denselben Resultaten geführt (67). Es würde zu weit führen, hier alle Blutanalysen aufzuführen, es möge daher folgende Tabelle genügen, welche die Resultate der Versuche von SETSCHENOW und SCHÖFFER (66) mit Hundeblut enthält:

Auspumpbare Gase	N	O	Auspumpbare CO_2	Gebundene CO_2	Gesammte CO_2	Blutart	Bemerkungen
39·05	4·73	1·16	—	—	37·42	Erstickungsblut	SETSCHENOW (Wien. Acad. Sitz.-Ber. 36, pag. 293).
29·41	1·40	Spuren	—	—	31·92		
39·33	1·18	„	—	—	42·61		
40·81	1·96	„	—	—	40·64		
46·90	1·19	15·05	—	—	33·20	Arterielles Blut	
45·88	1·20	16·41	—	—	30·59		
46·42	4·18	11·39	—	—	32·78	arterielles Blut	SCHÖFFER (Wien. Acad. Sitz.-Ber. 41, pag. 589).
37·01	3·05	4·15	—	—	35·31	venöses „	
—	—	—	—	—	32·37	arterielles „	
—	—	—	—	—	38·07	venöses „	
50·65	1·25	17·70	—	—	31·65	arterielles „	
43·06	1·00	9·20	—	—	36·10	venöses „	
42·92	1·23	15·24	—	—	26·44	arterielles „	
41·62	1·17	12·61	—	—	29·50	venöses „	
41·34	1·66	11·76	—	—	29·28	arterielles „	
42·64	1·25	8·85	—	—	35·59	venöses „	
45·55	1·80	16·95	—	—	27·47	arterielles „	
41·87	1·15	10·46	—	—	31·83	venöses „	(Alle Zahlen in dieser Tabelle beziehen sich auf 100 Thle. Flüssigkeit; die Gasvolumina sind bei 0° und 1 Meter Hg-Druck gemessen.)
41·48	—	—	—	—	26·21	Blut	
11·28	—	—	10·20	23·77	33·97	Serum	
41·74	—	—	—	—	26·59	Blut	
17·93	—	—	16·06	16·65	32·71	Serum	
—	—	—	16·00	—	—	Serum	
—	—	—	—	1·77	—	Gemenge von ausgepumptem Blut und Serum	

Bei der Betrachtung dieser Zahlen fallen sofort die grossen Unterschiede auf, welche sich in der Zusammensetzung der Gase verschiedener Blutarten finden. Zunächst hinsichtlich des Sauerstoffs. Das Erstickungsblut enthält nur Spuren desselben, das venöse Blut immer weniger als das arterielle; der Sauerstoff wird also innerhalb des Körpers von den Geweben für gewöhnlich grossentheils, unter besonderen Umständen (Erstickung, d. h. Abschneidung der Zufuhr frischen Sauerstoffs durch die Lungen) so gut wie vollständig aufgebraucht. Die im arteriellen Blute vorhandene Menge desselben ist aber bedeutend grösser als diejenige, welche dem Absorptionscoefficienten der Blutflüssigkeit (welcher eher kleiner als der des Wassers sein wird) für dieses Gas entspricht; der Sauerstoff kann demnach nicht einfach absorbirt im Blute enthalten sein, sondern er befindet sich darin in lockerer Verbindung mit dem Hämoglobin der Körperchen (s. o.). Diese sind übrigens auch im arteriellen Blute nicht völlig mit Sauerstoff gesättigt, da dasselbe von letzterem noch eine kleine Menge aufzunehmen vermag.

Bei der Kohlensäure sind die Verhältnisse noch verwickelter. Zunächst ergiebt sich, dass ein Theil derselben unmittelbar aus dem Blute durch Auspumpen entfernt werden kann, ja es gelingt sogar, aus dem Blute die gesammte Menge derselben auszupumpen; beim Serum (und ebenso beim Plasma, wenn man dasselbe vor der Gerinnung schützen könnte) ist dagegen ein grosser Theil der Kohlensäure nicht direkt auspumpbar, sondern erst nach Zusatz einer Säure. Dieses Verhalten des Serums entspricht ganz demjenigen einer verdünnten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, welche beim Auspumpen allmählich in eine solche von neutralem kohlensauren Natron übergeht; ein Unterschied besteht aber insofern, als das Serum die Kohlensäure leichter als das doppelt kohlensaure Natron abgiebt. Diese Verschiedenheit ist darin begründet, dass im Serum Substanzen vorhanden sind, welche im Vacuum Kohlensäure aus kohlensaurem Natron auszutreiben vermögen, was namentlich von den Eiweisskörpern gilt. Im höchsten Grade besitzt diese Fähigkeit das Hämoglobin der Körperchen, sodass aus dem Blute, wie SCHÖFFER (66) zuerst fand, durch Auspumpen die gesammte Kohlensäure bis auf Spuren gewonnen werden kann, und solches Blut mit ebenfalls völlig ausgepumptem Serum versetzt, nochmals Kohlensäure entwickelt. PFLÜGER (68) wies sodann nach, dass das Blut bei genügend lange fortgesetztem Auspumpen seine Kohlensäure völlig abgiebt und dann noch im Stande ist, zugesetztes kohlensaures Natron zu zerlegen; ein Befund, den SCHÖFFER später völlig bestätigen konnte (85).

Bemerkenswerth erscheint das Verhalten der rothen Körperchen während der Auspumpung des Blutes. Wird dieselbe nur soweit getrieben, dass aller O entwichen ist, nicht aber sämmtliche CO_2, so färbt sich das Blut schwarzroth, nimmt aber nach dem Schütteln mit Luft die arterielle Farbe wieder an, und die Körperchen zeigen sich zum grössten Theil unverändert. Wird dem Blute aber ausser dem O auch noch alle CO_2 entzogen, so wird es unter Zerstörung eines grossen Theils der Körperchen lackfarben, der Farbstoff tritt in Lösung, und das Blut wird weder durch Schütteln mit Sauerstoff oder Versetzen mit schwefelsaurem Natron allein wieder hellroth, sondern nur durch beide Agentien zusammen (66).

Quantitative Analyse des Gesammtblutes. Von den aufgeführten Bestandtheilen des Blutes lassen sich nicht alle direkt bestimmen, da sie nicht ohne eine Veränderung zu erleiden, von den übrigen getrennt werden können; das Gewicht derselben muss daher auf indirekte Weise ermittelt werden. Ferner

verlangen die morphotischen Elemente besondere Berücksichtigung, gegenüber dem Plasma und dem Serum. Im Folgenden sollen nur die wichtigsten Methoden mitgetheilt werden (69).

1. Den Wassergehalt des Blutes bestimmt man durch Eintrocknen einer gewogenen oder gemessenen Menge Blut in einem gewogenen Schälchen, zuletzt bei 110° C.

2. Fibrinbestimmung. Man überzieht ein kleines Bechergläschen mit einer Kautschukkappe, welche oben einen röhrenförmigen Ansatz trägt, durch welchen ein bis auf den Boden des Gläschens reichendes Fischbeinstäbchen hindurchgeht. Der Apparat wird gewogen, nach Abnahme der Kappe mit 30—40 Ccentim. Blut unmittelbar aus der Ader gefüllt, sofort mit der Kappe bedeckt und das Blut mit dem Stäbchen 10 Minuten lang geschlagen; nach völligem Erkalten wägt man wieder und erfährt so das Gewicht des Blutes. Dann wird die Kappe geöffnet, das Gläschen mit Wasser gefüllt und die Flüssigkeit gut umgerührt; nach dem Absitzen des Fibrins decantirt man in ein grosses Becherglas, übergiesst das Fibrin wiederum mit Wasser, dem etwas Kochsalz zugesetzt ist, decantirt wieder und wiederholt dies, bis die Flüssigkeit über dem Fibrin fast völlig klar bleibt. Fibrinfasern, welche am Stäbchen haften geblieben, kann man leicht mit einer Pincette abnehmen und dem übrigen zufügen. Dann bringt man das Fibrin auf ein kleines gewogenes Filter und wäscht solange mit reinem Wasser, bis dasselbe völlig farblos abläuft, und auch das Fibrin höchstens hellrosa gefärbt erscheint. Hierauf wäscht man noch einige Male mit siedendem Alkohol (um Fett, Cholesterin, Lecithin zu entfernen), trocknet bei 110—120° und wägt. In derselben Weise verfährt man zur Bestimmung des Fibrins in Plasma, nur fängt man dann das aus der Ader kommende Blut unmittelbar in stark abgekühlten Gefässen auf und lässt dasselbe bei 0° stehen, bis sich die Körperchen gesenkt haben; dann bringt man mittelst einer Pipette die nöthige Quantität klares Plasma in den beschriebenen Apparat (HOPPE-SEYLER).

3. Die Bestimmung des Hämoglobins (86), kann entweder gewichtsanalytisch durch Bestimmung des Eisengehaltes oder durch optische Methoden geschehen. In ersterem Falle verascht man 50—100 Grm. Blut vorsichtig (am besten unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron) und bestimmt in der Asche das Eisen wie gewöhnlich, am besten durch Titriren mit Chamäleon. 0·42 Grm. Fe = 100 Grm. Oxyhämoglobin.

Die optischen Methoden beruhen entweder auf direkter Vergleichung der Färbekraft des Blutes mit der einer reinen Oxyhämoglobinlösung von bekanntem Gehalte oder auf der Untersuchung der Blutlösung mittelst des Spectralapparates. Behufs der colorimetrischen Bestimmung bereitet man sich eine reine Oxyhämoglobinlösung, und bestimmt in einem aliquoten Theile derselben den Gehalt an Farbstoff durch Eindunsten und Trocknen bei 120°; dann bringt man eine gemessene Menge derselben Lösung in ein Glaskästchen mit parallelen Wänden, die genau 1 Centim. von einander entfernt sind, und in ein gleiches Gefäss eine ebenfalls gemessene Menge des auf das 20fache Vol. verdünnten Blutes. Beide Gefässe stellt man sodann dicht nebeneinander vor einen weissen Papierschirm und verdünnt die dunklere Flüssigkeit (wohl immer die Blutlösung) so lange mit gemessenen Wassermengen, bis die Farbe beider Proben gleich ist. Man wiederholt die Bestimmung unter Anwendung einer verdünnteren Normallösung; eine etwaige Trübung der Lösungen kann man leicht durch Zusatz einer

Spur Alkali beseitigen. Sind die Flüssigkeiten auf gleichen Farbenton gebracht, so enthalten sie in gleichen Volumen auch gleiche Mengen Oxyhämoglobin, und man kann dann durch eine einfache Rechnung den Gehalt des Blutes an Farbstoff finden (HOPPE-SEYLER).

Die spectroskopischen Methoden können hier nur angedeutet werden; die von PREYER (70) vorgeschlagene beruht darauf, dass man sich eine Normaloxyhämoglobinlösung herstellt, welche bei 1 Centim. Dicke gerade noch grünes Licht durchlässt (s. o. Hämoglobin) und dann diesen Punkt bei einer verdünnten Blutlösung von derselben Dicke bestimmt; ist dieser erreicht, so ist der Farbstoffgehalt in beiden Lösungen derselbe. Die Methoden von VIERORDT (71) und HÜFNER (72) beruhen dagegen auf der Ermittelung des Lichtabsorptionsverhältnisses der Hämoglobinlösungen in verschiedenen Spectralbezirken; HÜFNER's Methode gestattet namentlich auch Hämoglobin und Oxyhämoglobin in einer Flüssigkeit nebeneinander zu bestimmen.

4. Die Bestimmung der feuchten rothen Blutkörperchen kann nur auf indirektem Wege ausgeführt werden, da keine Methode bekannt ist, welche dieselben völlig unversehrt vom Plasma zu trennen gestattet. Die indirekte Bestimmung ist möglich, da sowohl das Plasma als auch die Körperchen Substanzen enthalten, welche ihnen eigenthümlich sind; zur Bildung des Fibrins tragen die rothen Körperchen nichts bei, und der Farbstoff fehlt dem Plasma. Man kann daher folgendermaassen verfahren:

Man fängt 2 Blutportionen auf, die eine (kleinere) im oben beschriebenen Fibrinapparate, die andere (grössere) in einem gut gekühlten Gefässe und lässt die Körperchen sich absetzen. Dann bestimmt man sowohl im Blute als auch im Plasma der zweiten Portion das Fibrin, aus welchen Daten sich die Menge der feuchten Körperchen dann leicht berechnen lässt. Man hat: 100 Blut $= y$ Körperchen $+ x$ Plasma; ferner: 100 Blut geben f Fibrin, 100 Plasma: F Fibrin, woraus $x = 100 f/F$ folgt (HOPPE-SEYLER). Die Menge des Fibrins in Blut und Plasma ist aber nur sehr gering, und deshalb die Methode nicht sehr genau; auch giebt es nicht viele Blutarten, aus denen man eine für die Bestimmungen hinreichende Quantität Plasma gewinnen könnte.

Dagegen lässt sich das Gewicht der feuchten Körperchen auch aus dem Eiweiss- und Hämoglobingehalte des Blutes, der Körperchen und des Serums berechnen. Man bestimmt zu dem Zwecke: I. die coagulirbaren Substanzen des Gesammtblutes durch Fällung mit Alkohol, Auswaschen mit kochendem Alkohol, Aether und Wasser, Trocknen bei 110—120°, Wägen, Einäschern, Wägen der Asche, Bestimmung des in dieser enthaltenen Eisenoxyds und Abziehen von (Asche — Eisenoxyd) von dem Gewicht der getrockneten Eiweisskörper.

II. in derselben Weise die Eiweisskörper in den Körperchen + Fibrin, indem man Blut defibrinirt, die Körperchen sammt dem ausgeschlagenen Fibrin durch Centrifugiren oder Absitzenlassen mit 2% Kochsalzlösung von Serum befreit und dann mit Alkohol coagulirt etc.

III. in derselben Weise die Eiweisskörper des Serums, und

IV. das Fibrin im Gesammtblute. Bezeichnen wir diese vier Grössen, sämmtlich auf 100 Th. Blut oder Serum berechnet, mit (der Reihenfolge nach) a, b, c und f, so ergiebt sich zunächst: $100\frac{a-b}{c} + f =$ Plasma in 100 Thln. Blut, und hieraus K(örperchen) $= 100 - \left(100\frac{a-b}{c} + f\right)$ (HOPPE-SEYLER).

5. Bestimmung des Paraglobulins und Serumalbumins im Serum. Man verdünnt 1 Vol. Serum mit 5 Vol. einer gesättigten Lösung von schwefelsaurer Magnesia und sättigt das Gemisch damit durch Eintragen des gepulverten Salzes, filtrirt durch ein gewogenes, mit gesättigter Bittersalzlösung angefeuchtetes Filter, wäscht mit dieser Salzlösung vollständig aus, bis das Filtrat ganz eiweissfrei, trocknet bei 100—110° C., wäscht mit kochendem Wasser völlig aus, dann mit Alkohol und Aether, und trocknet wieder bei 100—110° C. Aus dem Filtrate und den Bittersalzwaschflüssigkeiten wird das Serumalbumin durch Kochen unter Zusatz einer Spur Essigsäure ausgefällt, auf einen gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 100—110° C. getrocknet (HAMMARSTEN) (73), Eine optische Methode hat L. FRÉDÉRICQ (83) angegeben.

6. Bestimmung der Eiweissstoffe, Extractivstoffe, Fette, Lecithin, Cholesterin und Salze. Eine gewogene oder gemessene Menge Blut oder Serum wird mit 3—4 Vol. Alkohol nach und nach unter gutem Umrühren versetzt, der Niederschlag nach einigen Stunden auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Weingeist, kochendem absolutem Alkohol, Aether, Alkohol und kochendem Wasser in verschiedene Gläser gewaschen, getrocknet (zuletzt bei 120° C.) und gewogen. Der weingeistige Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit dem alkoholischen und ätherischen Auszuge übergossen, durch ein gewogenes Filter filtrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, hierauf mit dem wässrigen Auszuge in ein anderes Glas gewaschen, hierauf mit destillirtem Wasser gewaschen und bei 120° C. getrocknet; dieser Rückstand besteht noch aus Eiweissstoffen. Der wässrige Auszug wird sodann in einem gewogenen Schälchen verdunstet, bei 110—115° C. getrocknet, gewogen, bei mässiger Hitze verascht und wieder gewogen; diese Asche enthält die löslichen Salze. Das alkoholische und ätherische Extract wird bei mässiger Wärme (nicht über 70° C.) verdunstet, der Rückstand mit Aether extrahirt, auf einem Filter gesammelt, mit Aether (in ein Kölbchen) gewaschen, dann mit Wasser vom Filter in ein gewogenes Schälchen gespült, getrocknet, bei 100—110°, C. getrocknet, gewogen, bei mässiger Hitze verascht und gewogen; diese Asche enthält einen anderen Theil der löslichen Salze. Der Aetherauszug wird grösstentheils abdestillirt, der Rückstand mit Alkohol in ein gewogenes Becherglas gebracht, zur Trockne verdunstet, nach dem Erkalten schnell gewogen, wieder in Alkohol gelöst und mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge ca. 1 Stunde lang gelinde gekocht, mit etwas Wasser verdünnt, der Alkohol abgedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösungen werden abdestillirt, der Rückstand mit Alkohol und Aether in ein gewogenes Becherglas gespült, hierin getrocknet, durch Waschen mit kaltem Alkohol von etwas Seifen befreit, getrocknet (bis 80°) und gewogen: Cholesterin. Die alkoholischen Waschflüssigkeiten werden zu der mit Aether ausgeschüttelten Lösung gebracht, Salpeter zugesetzt, in einer Silberschale zur Trockne verdampft und bis zur völligen Verbrennung der Kohle geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und die Phosphorsäure darin wie gewöhnlich als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt; das Gewicht dieser mit 7·2748 multiplicirt giebt die Quantität des vorhandenen Lecithins. Zieht man dessen Gewicht + dem des Cholesterins von dem des Rückstandes des Aetherauszuges ab, so erhält man das Gewicht des Fettes. Die Menge der Extractivstoffe ergiebt sich aus den Gewichten des Wasser- und des Alkoholextractes durch Subtraction der Aschengewichte. Die unlöslichen Salze erhält man durch Veraschen der Eiweissniederschläge (HOPPE-SEYLER).

7. Bestimmung der anorganischen Bestandtheile des Blutes und des Serums. Dieselbe kann natürlich durch die quantitative Analyse der nach 6. erhaltenen Asche geschehen (für das Gesammtblut der einzige Weg), im Serum aber lassen sich wenigstens einzelne Bestandtheile direkt bestimmen. Versetzt man Serum mit verdünnter Essigsäure bis zur sauren Reaction und fügt oxalsaures Ammon hinzu, so fällt der Kalk als Oxalat aus, welches abfiltrirt und wie gewöhnlich bestimmt wird; aus dem Filtrate kann durch Ammoniak und phosphorsaures Natron die Magnesia als Tripelphospat ausgeschieden werden, oder die Phosphorsäure in derselben Form durch blossen Zusatz von Ammoniak (74). Durch Behandlung mit kohlensaurem Silberoxyd kann man dem Serum das ganze Chlor entziehen, doch geht etwas Eiweiss in den Niederschlag über.

8. Bestimmung der Blutmenge eines Thieres. Bisher wurde dieselbe so ausgeführt, das dem Thiere eine bestimmte Menge Blut entzogen, und defibrinirt wurde; hierauf wurde das Thier verblutet, geöffnet, Darmkanal und Galle entfernt, und so gut wie möglich zerkleinert, die ganze Masse mit Wasser bis zur Entfärbung ausgewaschen, und sämmtliche Waschflüssigkeiten mit der Hauptblutmenge vermischt. Alsdann wurde die Färbekraft dieser Flüssigkeit im Vergleich zu dem ursprünglichen Blute bestimmt und daraus berechnet, wieviel Blut durch das Verbluten und Auswaschen gewonnen wurde. Diese Methode leidet an dem Fehler, dass das den rothen Muskeln eigene Hämoglobin als Bluthämoglobin in Rechnung gebracht wird (75). Neuerdings haben GRÉHANT und QUINQUAUD (76) eine Methode angegeben, welche darin besteht, dass man einem Thiere eine bestimmte Menge Blut entzieht, und dasselbe dann eine Zeit lang in ein bestimmtes Volum einer Mischung von O, H und CO athmen lässt, worauf eine zweite Blutprobe genommen wird. Man bestimmt sodann von beiden Blutproben ihr Vermögen, O zu absorbiren, und ferner das rückständige CO in dem Gasgemisch. Z.B. 100 Ccentim. frisches Blut absorbiren 18·1 Ccentim. O, 100 Ccentim. vergiftetes aber nur 10·1 Ccentim., letztere enthalten demnach 8 Ccentim. CO; ferner wäre dass verschwundene Volum CO = 64 Ccentim., so ergiebt sich die Blutmenge x aus der Proportion: $100 : 8 = x : 64$ gleich 800 Ccentim. Der betreffende Hund wog 10·15 Kilo, seine Blutmenge ist also = 1/12·7 des Körpergewichts. GREHANT und QUINQUAUD's Bestimmungen schwanken bei Hunden zwischen 1/11 und 1/13·8, oder 0·091 und 0·072 des Körpergewichts; BISCHOFF fand die Blutmenge bei hingerichteten Verbrechern zu 0·071 und 0·077, WELCKER bei neugeborenen Kindern zu 0·0526 (77).

Blutflecken. Ob dunkle Flecken auf Zeug, Holz, Metall etc. von Blut herrühren, lässt sich auf verschiedene Art und Weise erkennen. Sind die Flecke nicht zu alt, so lassen sich nach dem Aufweichen mit 0·5% Kochsalzlösung unter dem Mikroskop bisweilen noch die Blutkörperchen erkennen, doch sind Schlüsse auf die Natur des Blutes, ob menschlich, ob thierisch, nur selten möglich, wenn die Körperchen elliptisch sind, einen Kern haben etc. Behandelt man den Flecken mit Wasser, und färbt sich die Lösung roth, so untersucht man mittelst des Spectroskopes, wobei man bei eingetrockneten Blute das Methämoglobinspectrum sieht. Hat man genügendes Material zur Verfügung, so setzt man einer Probe etwas Schwefelammonium zu und beobachtet, ob nun das Hämoglobinspectrum, und nach dem Schütteln mit Luft das Oxyhämoglobinspectrum auftritt. Eine andere Probe der Substanz wird mit einer Spur Chlornatrium und 8—16 Tropfen Eisessig auf einem Uhrgläschen zerdrückt und zum Kochen erhitzt, hierauf auf dem Wasserbade die Essigsäure verjagt, und der Rückstand

unter dem Mikroskope auf die rhombischen Plättchen von Hämin untersucht. Sind solche vorhanden, so ist damit der Nachweis des Blutes erbracht. Gekochtes Blut, lufttrocken erhitztes oder mit Säure oder Kali behandeltes Methämoglobin geben oft keine oder nur unsichere Häminreaction, aber mit Natronlauge eine rothe, in dünner Schicht grünliche Lösung, welche mit etwas Schwefelammonium schön hellroth wird und die Streifen des Hämochromogens erkennen lässt, welche bei kurzem Schütteln mit Luft verschwinden, bei ruhigem Stehen aber wieder erscheinen, nach Behandlung der Flüssigkeit mit einer starken Säure dagegen nicht wieder hervorgerufen werden, weil hierdurch das Hämochromogen in Hämatoporphyrin übergeführt wird (HOPPE-SEYLER) (78).

Blut anderer Thiere. Das Blut anderer Thiere, als der Säuger und Vögel, ist noch wenig untersucht. Nach TIEGEL (79) gerinnt das Blut aus der Vena cava von Schlangen (*Elaphis*- und *Tropidonotus*-Arten) in längstens $\frac{1}{4}$ Stunde, Aortenblut dagegen niemals nach $3\frac{1}{2}$, sehr häufig nicht einmal nach 24 Stunden. Das Coagulum haftet den Gefässwandungen fest an, trennt sich in Kuchen und Serum, zerfällt aber beim Schütteln in kleine Fetzen und giebt solche auch beim Schlagen. Plasma von hungernden Schlangen enthält nur Paraglobulin, von verdauenden auch Serumalbumin.

Das Blut von *Octopus vulgaris* enthält nach L. FRÉDÉRICQ (80) einen farblosen Eiweisskörper, der beim Schütteln mit Luft dunkelblau (unter Aufnahme von Sauerstoff), im Vacuum, in Berührung mit lebenden Geweben oder beim Aufbewahren wieder farblos wird. Er nennt diesen Körper Hämocyanin; derselbe ist in Wasser löslich, gerinnt bei 68—69°, giebt die Reactionen der Eiweisskörper und enthält eine bedeutende Menge Kupfer in organischer Verbindung. Das Hämocyanin findet sich auch im Hummer- und Krabbenblute, sowie bei vielen anderen niederen Thieren (81). Im Blute aus dem Rückengefässe der Larve von *Oryctes nasicornis* konnte FRÉDÉRICQ (82) keinen dem Hämoglobin oder Hämocyanin ähnlichen Körper auffinden; dasselbe ist farblos, enthält eine grosse Menge farbloser Körperchen und coagulirt spontan. E. DRECHSEL.

Boden.*) Wir verstehen unter Boden den zum Anbau der Culturpflanzen geeigneten Theil der festen Erdoberfläche. Jeder Boden bildet eine aus minera-

*) 1) FERD. SENFT, Der Steinschutt und Erdboden (Eisenach). 2) Ders., Humus-, Marsch-, Torf-, Limonitbildung (Leipzig 1862). 3) FESCA, Journ. f. Landw. 27 (Suppl.), 1879, pag. 60. 4) A. ORTH, Ber. 15, pag. 3025. 5) HENSEN, Landw. Jahrbücher (1882), Bd. XI, pag. 661. 6) DARWIN, P. E. MÜLLER, v. LENGERKE, vergl. No. 5. 7) BERZELIUS, GMELIN VII, pag. 1861, 1863. 8) MULDEN, J. pr. Ch. 21, pag. 203, 321; 32, pag. 321. 9) A. PETERMANN, BIEDERMANN's Centralbl. 12, pag. 361. 10) HERMANN, J. pr. Ch. 22, pag. 65; 23, pag. 375; 25, pag. 189; 27, pag. 165; 34, pag. 156. 11) DETMER, Versuchsstat. 14, pag. 248. 12) G. LOGES, Ebend. 28, pag. 229. 13) HERZ, Handwörterb. d. Chemie III, pag. 715. 14) AD. MAYER, Versuchsst. 29, pag. 313. 15) M. FLEISCHER, Thätigkeit der Centr. Moor-Commission (Berlin 1882), pag. 8. 16) JENTZSCH, Ber. Centr. Moor-Commiss., V. Sitz. (1877), pag. 31. 17) SALFELD, Landw. Jahrbücher 12, pag. 21, 22. 18) C. VIRCHOW, Ebend. 12, pag. 111, 127. 19) RUNDE, Statist. d. Moore Schlesw.-Holsteins (Schriften d. Centr. Moor-Commiss. 1880), pag. 3. 20) GRISEBACH, gesammelte Abh. z. Pflanzengeographie, Leipzig 1880. 21) EMEIS, waldbaul. Forsch. (Berlin 1875), pag. 35, 38. 22) SCHÜBLER, Grundsätze d. Agriculturchemie 1838. 23) HABERLANDT, Agric. Jahresber. 9, pag. 49, 52; 18/19, pag. 26, 28, 35, 36, 38, 40; 20, pag. 43; WOLLNY's Agr. Physik. Forsch. I, pag. 148. 24) PFAUNDLER, POGG. Ann. 129, pag. 102. 25) PLATTER, Agr. Jahresber. 13/15, pag. 104. 26) AD. MAYER, Landw. Jahrbücher 3, pag. 753; WOLLNY's Agr. Phys. Forsch. 3, pag. 150. 27) EBERMAYER, Physik. Einwirk. d. Waldes auf Luft u. Boden, Berlin (1873). 28) NESSLER, Agric. Jahresber. 16/17, pag. 49. 29) OEMLER, Ebend. 16/17,

lischen, gröberen und feineren Theilchen zusammengesetzte Masse, gemengt und aufs Innigste verbunden mit einer gewissen Menge organischer Substanz (Humus).

pag. 31. 30) A. C. u. EDM. BECQUEREL, Compt. rend. 82, pag. 587, 700; 80, pag. 141, 773. 31) GAZZERI, vergl. ORTH, Versuchsstat. 16, pag. 56. 32) BRONNER, vergl. MOHR, Ann. 127, pag. 125. 33) THOMPSON, HUXTABLE, vergl. KNOP, Kreislauf d. Stoffs, pag. 116 und J. Roy. Agr. Soc. II, pag. 68. 34) WAY, J. Roy. Agr. soc. IX (1850), pag. 313; XIII, pag. 123; XV, pag. 491. 35) LIEBIG, Ann. 94, pag. 373. 36) Ders., Ann. 105, pag. 109, 120. 37) HENNEBERG u. STOHMANN, Ann. 107, pag. 152. 38) BRUSTLEIN, Ann. chim. phys. [3] 56, pag. 157. 39) VÖLCKER, J. Roy. soc. 21, pag. 105. 40) u. 41) RAUTENBERG, Agr. Jahresber. 5, pag. 30; J. f. Landw. 1862. 42) EICHHORN, Landw. Jahrbücher 4, pag. 1. 43) BEYER, Agr. Jahresber. 11/12, pag. 67. 44) KNOP, Die Bonitirung der Ackererde (Leipzig 1871). 45) BIEDERMANN, Versuchsstationen 15, pag. 21. 46) FREY, Versuchsstat. 18, pag. 3. 47) A. KÖNIG, Landw. Jahrbüch. 11 (1882), pag. 1. 48) PETERS, Versuchsstat. 2, pag. 113. 49) FRANK, Ebend. 8, pag. 45. 50) TREUTLER, Ebend. 12, pag. 184; 15, pag. 368. 51) P. WAGNER, J. f. Landw. 1874, pag. 353. 52) TUXEN, Versuchsstat. 27, pag. 107. 53) LIEBIG, Ann. 105, pag. 117. 54) E. HEIDEN, Agr. Jahresber. 9, pag. 27. 55) VAN BEMMELEN, Versuchsstat. 21, pag. 135; 23, pag. 265. 56) VÖLCKE, Agr. Jahresber. 8, pag. 22. 57) KÜLLENBERG, Ebend. 8, pag. 15. 58) KALMANN u. BÖCKER, Versuchsstat. 21, pag. 349. 59) LEMBERG, Agr. Jahresber. 20, pag. 35. 60) IWANOFF, Ebend. 20, pag. 34. 61) BIEDERMANN, Versuchsstat. 11, pag. 1, 81. 62) FIEDLER, Ebend. 26, pag. 135. 63) ULLIK, Ebend. 23, pag. 347, 350. 64) RITTHAUSEN, Agric. Jahresber. 18/19, pag. 51. 65) EICHHORN, Landw. Jahrbücher 4, pag. 1. 66) H. ALBRECHT u. VOLLBRECHT, Ebend. 9, pag. 115. 67) KNOP, Versuchsstat. 5, pag. 137. 68) GROUVEN, Agric. Jahresber. 1, pag. 13. 69) FRAAS u. ZÖLLER, Ebend. 2, pag. 11. 70) SCHLÖSING, Compt. rend. 70, pag. 98. 71) A. VÖLCKER, Agric. Jahresber. 16/17, pag. 136. 72) E. HEIDEN, Ebend. 8, pag. 33. 73) F. SCHULZE, Versuchsstat. 6, pag. 409. 74) KNOP, Agric. Jahresber. 7, pag. 31. 75) ROB. HOFFMANN, Versuchsstat. 5, pag. 193. 76) COSSA, Ebend. 8, pag. 54. 77) EMMERLING u. LOGES, BIEDERMANN's Centralbl. 12, pag. 655. 78) EMMERLING, Mitth. Verein Schlesw.-Holst. Aerzte (1883) III, pag. 124. 79) W. WOLF, Landw. Jahrbücher 2, pag. 407. 80) PAGEL, Ebend. 1877, Suppl., pag. 351. 81) P. PETERSEN, Versuchsstat. 13, pag. 155. 82) W. WOLF, Landw. Jahrbücher 2, pag. 389. 83) Privatmitth. des Ref. 84) C. SCHMIDT, Agric. Jahresber. 23, pag. 6. 85) BRETSCHNEIDER, Ebend. 8, pag. 29. 86) KNOP u. WOLF, Versuchsstat. 3, pag. 109, 207. 87) OSSWALD, Landw. Jahrbücher, 1877 Suppl., pag. 378. 88) FITTBOGEN, Ebend. 3, pag. 109. 89) KNOP, Versuchsstat. 5, pag. 137. 90) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. [4] 29, pag. 186. 91) EMMERLING, Agric. Jahresber. 16/17, pag. 18. 92) SCHLÖSING, Compt. rend. 77, pag. 203, 353. 93) KNOP, Versuchsstat. 5, pag. 151. 94) BOUSSINGAULT, Agronomie, 2. Aufl. (Paris 1868) II, pag. 69. 95) SCHLÖSING, Compt. rend. 73, pag. 1326. 96) Privatmitth. des Ref. 97) ALEX. MÜLLER, Ber. 10, pag. 789. 98) SCHLÖSING u. MÜNTZ, Compt. rend. 84, pag. 301. 99) WARRINGTON, Versuchsstat. 24, pag. 161. 100) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 82, pag. 477. 101) CHABRIER, Compt. rend. 73, pag. 186, 1480. 102) GAYON u. DUPETIT, Agric. Jahresber. 25, pag. 24. 103) DEHERAIN u. MAGUENNE, Ebend. 25, pag. 24. 104) SCHÖNBEIN, Ann. 124, pag. 1. 105) CARIUS, Ann. 174, pag. 43. 106) DEHERAIN, Compt. rend. 73, pag. 1352; 76, pag. 1390. 107) SIMON, Versuchsstat. 18, pag. 452. 108) SCHLÖSING, Compt. rend. 82, pag. 1202. 109) BRUSTLEIN, Ann. chim. phys. [3] 56, pag. 157. 110) EICHHORN, Agr. Jahresber. 3, pag. 27. 111) AMMON, WOLLNY's Forsch. a. d. Geb. d. Agric. Physik II, pag. 33. 112) BRETSCHNEIDER, Agric. Jahresber. 13/15, pag. 85. 113) KOCH, Ebend. 24, pag. 42. 114) E. WOLFF, Anleitung z. chem. Unters. landw. wicht. Stoffe (Berlin). 115) GRANDEAU, Handb. f. agric. chem. Analysen (Berlin 1879). 116) KROCKER, Agric. chem. Analyse (Breslau). 117) F. SCHULZE, Ztschr. f. analyt. Chemie (1870), Bd. IX, pag. 400. 118) TIEMANN, Ber. 6, pag. 1041. 119) SCHLÖSING, Compt. rend. 37, pag. 858. 120) BÖHMER, Versuchsstat. 28, pag. 251. 121) EMMERLING, Ebend. 24, pag. 129. 122) SCHÖNE, Ztschr. analyt. Chemie 7, pag. 29. 123) ORTH, Ber. 15, pag. 3025. 124) Jahresber. f. Agriculturchemie, Bd. I—XXV, 1858—1883 (Berlin). 125) SCHÖNBEIN, J. pr. Chemie 84, pag. 193. 126) SCHÖNBEIN, Ebend. 105, pag. 208. 127) BOUSSINGAULT, Agronomie, 2. Aufl. (Paris 1868) II, pag. 69. 128) BERTHELOT, Bull. soc.

Die mineralische Grundmasse eines jeden Bodens entsteht durch Verwitterung der Gesteine. Wenn die Produkte der Verwitterung noch an dem Ort ihrer Bildung, also auf dem Muttergestein lagern bezeichnet man den Boden als Verwitterungsboden; sind dieselben durch das Wasser fortgeführt, auf fremdem Gestein abgelagert, als Schwemmboden. Bodenbildende Kräfte sind daher die Verwitterung der Gesteine und die Transportmittel der Natur, insbesondere das Wasser. Die Verwitterung besteht in dem mechanischen Zerfall des Gesteins und der Zersetzung der Mineralien unter dem Einfluss des Wassers und der Atmosphärilien. Die Verwitterbarkeit der einzelnen Mineralien ist eine sehr verschiedene. Zu den leichter verwitternden gesteinsbildenden Mineralien zählen die Feldspathe, insbesondere Oligoklas, schwer verwittern Glimmer, Talk, Chlorit, Augit, Hornblende, die beiden letztgenannten jedoch leichter als die ersteren. Das Produkt der Verwitterung der Gesteine kann bezeichnet werden als der gesammte Gebirgsschutt (1). Derselbe gliedert sich a) in den Steinschutt oder das Produkt des mechanischen Zerfalls der Gesteine und Mineralien, und b) in den Erdschutt, der vorwiegend die feinpulvrigen Produkte der chemischen und mechanischen Verwitterung einschliesst.

Der Steinschutt ist wieder zu zerlegen in den groben Steinschutt, umfassend alle Gesteinstrümmer, welche mindestens die Grösse einer Haselnuss haben, Gerölle, Geschiebe bis zu den grösseren isolirten Felsblöcken; und in den feinen Steinschutt oder Sand, welcher alle Gesteins- und Mineraltrümmer einschliesst, die Erbsen bis Kirschkerngrösse nicht übersteigen.

Der Erdschutt besteht in dem feinerdigen thonigen Produkt der Verwitterung, gemengt mit einem durch Reibung und Abschleifung entstandenen mineralischen Detritus (namentlich Quarz und häufig etwas Glimmer). Der thonige Antheil ist ein Gemenge, da das bei der chemischen Verwitterung entstehende feinerdige Produkt selbst zusammengesetzter Art ist. Eine Betrachtung über die Verwitterung der gesteinsbildenden Mineralien, auf die wir hier näher nicht eingehen können, lehrt, dass der thonige Bestandtheil im Allgemeinen enthält: Kieselsaure Thonerde (reiner Thon), wasserhaltiges (durch Säure zersetzbares) Silicat, kieselsaures Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, kohlensauren Kalk, Magnesia, Eisenoxydul. Da einige dieser Bestandtheile, namentlich das Eisenoxydhydrat und der kohlensaure Kalk (resp. Magnesia und Eisen) leicht veränderlich und löslich sind, so pflegt man zu den Bestandtheilen des eigentlichen Erdschuttes nur die beständigen Theile desselben, also kieselsaure Thonerde (resp. kieselsaures Eisenoxyd) und den beigemengten mineralischen Detritus zu zählen.

Der Gebirgsschutt wird durch die bewegende Kraft des Wassers zeitweilig oder stetig fortbewegt und tiefer gelegenen Orten zugeführt. Gleichzeitig findet eine Sonderung der feineren von den gröberen Theilen statt, da die Schlämmbarkeit je nach dem Gewicht resp. mittleren Durchmesser und spec. Gew. eine sehr verschiedene ist. Der Thon und mineralische Detritus, welche im Wasser suspendirt bleiben, eilen voraus, die Sande lagern sich vielfach schon an den Flussufern ab, träge folgt am Grund der Flussbette der grobe Steinschutt, Gerölle und glatte Kiesel bildend. Eine bleibende Ruhestätte erreicht der Sand und das

chim. 26, pag. 58; Ann. chim. phys. [5] 12, pag. 445. 129) Ders., Ann. chim. phys. [5] 10, pag. 52. 130) GRANDEAU, Compt. rend. 87, pag. 60. 131) LAWES, GILBERT u. WARINGTON, BIEDERMANN's Centralbl. 11, pag. 649. 132) BOHLIG, Ann. 125, pag. 21. 133) FRÜH, BIEDERMANN's Centralbl. 13, pag. 6.

Gerölle erst an der Ausmündung der Flüsse in Seen oder Meere mit dem Aufhören der Strömung. Der grossartigste Absatz von Gesteinsschutt findet im Meere in der Nähe der Ausmündung der Flüsse statt. Der thonige Erdschutt und Detritus erfordert zur Ablagerung eine grosse Ruhe des Wassers. Ein solcher Ruhezustand wird vermittelt durch die stromaufwärts vordringende, also der Richtung der Wasserströmung entgegenwirkende Fluthwelle des Oceans. Auf den überschwemmten Fluss- und Seeufern, überall wo diese nur sanftes Gefälle haben, lagert sich zur Zeit der Fluthhöhe eine Menge feiner sandiger Detritus, Thon und Reste vieler mikroskopischer Organismen ab, welche bei der Vermischung des Salzwassers mit süssem Wasser zu Grunde gingen. Durch die tägliche Wiederholung des Vorgangs vermehrt sich der Absatz (Schlick), dessen Bildung oft durch künstliche Schutzvorrichtungen noch begünstigt wird.

Auf diese Weise sind die Marschen (2) an der Mündung vieler Ströme entstanden. Man unterscheidet Flussmarschen und Seemarschen, je nachdem dieselben dem Ufergebiet der Flüsse angehören, oder jenseits der Flussmündungen an den benachbarten Seeküsten entstanden sind. Der Absatz der Flüsse wird auch begünstigt durch natürlich gebildete Schutzwälle, welche bei sanft abfallenden Meeresufern leicht an der Ausmündung grosser Ströme durch Anhäufung von Gebirgschutt, Baumstämmen und andern Pflanzenresten entstehen. In dem Bereich dieser Uferwälle, die sich allmählich über das Wasser erheben (Lagunen) wird die Wasserströmung gehemmt, so dass nun auch eine Menge Thon zum Absatz gelangen kann. Auf diese Weise sind grosse Flächen eines fruchtbaren thonigen Bodens, die sogen. Deltabildungen entstanden, z. B. an der Mündung des Missisippi's, Nil's, Po's, Rhein's, der Donau.

Auch die im Wasser als lösliche Produkte der Verwitterung fortgeführten Bestandtheile gelangen zum Theil zum Absatz. Dies gilt namentlich vom kohlensauren Kalk, an dem die Meere arm sind, obgleich ihnen durch die Flüsse grosse Mengen zugeführt werden. Der Niederschlag wird vermittelt durch Organismen verschiedener Art, welche den Kalk zum Bau ihrer schützenden Umhüllungen, Panzer, Schalen, Muscheln verwerthen und nach dem Absterben am Meeresgrunde anhäufen. Die Foraminiferen sind es besonders, welche eine der grossartigsten Bildung dieser Art, die Kreide, im Ocean erzeugt haben und noch erzeugen. In ähnlicher Weise werden kieselige Organismenreste abgelagert (Infusorienerde).

Der Stein- und Erdschutt älterer geologischer Perioden ist durch Verdichtungsprocesse, auf die wir hier nicht näher eingehen, zu festem Gestein erstarrt (Deuterogene Gesteine). Wurden diese Formationen durch vulkanische Kräfte oder durch Senkungen der Umgebung gehoben, so beschrieb der sich alsdann bildende Gebirgsschutt den Weg nach den Niederungen ein zweites Mal, vielerorts vermengt mit den Produkten des ersten Zerfalls ursprünglicher Felsarten.

Versuchen wir jetzt die Bodenarten zu classificiren so haben wir zunächst folgende Haupteintheilung (3):

I. Verwitterungsboden.	II. Schwemmboden.

A. der Primitiv-Gesteine.

B. der deuterogenen Gesteine.

Die Verwitterungsbodenarten ruhen auf dem Muttergestein und sind daher geologisch einzutheilen nach den Felsarten, welchen sie angehören: Gneissboden, Basaltboden, Sandsteinboden u. s. w.

Eine allgemeinere für beide Hauptbodenklassen durchführbare Eintheilung gründet sich auf die Thatsache, dass die Kategorien des feinen und groben

Steinschuttes in allen Bodenarten wiederkehren, nur nach Menge, Korngrösse und mineralischer Natur wechselnd. Man gelangt hiernach, wenn man noch die kalkreichen Bildungen hinzunimmt, zu folgender Eintheilung: Bodenbildungen, welche vorwiegend bestehen aus I. grobem Steinschutt, II. feinem Steinschutt, III. Erdschutt, IV. gemengtem Erdschutt (Stein- und Erdschutt), V. Kalkbodenarten.

I. Bodenbildungen aus grobem Steinschutt (Schuttböden). Die Gesteinsfragmente der Verwitterungsschuttböden sind von eckiger, scharfkantiger Form (Breccien-, Tuff-, Grusböden), die der angeschwemmten Böden meist auf dem Wassertransport glattgerieben und abgerundet (Geröllböden). Die Culturfähigkeit dieser Bodenarten hängt davon ab, ob die Gesteinsfragmente verwitterbare Mineralien enthalten, welche die für das Pflanzenwachsthum nothwendige Feinerde zu bilden vermögen. Wo dies nicht der Fall, kann von einer Cultur der Schuttböden überhaupt nicht die Rede sein.

II. Bodenbildungen aus feinem Steinschutt (Sandboden), bestehen vorwiegend aus Gesteins- und Mineraltrümmern unter 2 Millim. Durchmesser, sie gehören ebensowohl den Schwemmbodenarten, als den Verwitterungsböden an, und finden sich hier besonders häufig im Gebiet der Sandsteine (3).

Die Sandbodenarten sind näher zu gruppiren nach der Korngrösse des Sandes. ORTH (4) unterscheidet folgende Körnungsstufen:

Mittlerer	Durchmesser		0·05—0·2	Millim.	feiner Sand,
„	„	„	0·2 —0·5	„	mittelkörniger Sand,
„	„	„	0·5 —2	„	grobkörniger Sand,
„	„	„	über 2	„	Grand und Kies.

Im Allgemeinen enthält ein Sandboden Gemengtheile verschiedener Körnungsgrade, deren Verhältniss durch die mechanische Bodenanalyse ermittelt werden kann. Die Sandbodenarten sind ferner näher zu gruppiren nach der mineralischen Natur der Sandkörner. Besonders wichtig sind die folgenden:

1. Quarzreicher Sand.

2. Feldspathhaltiger Quarzsand, mit wechselndem Gehalt an Feldspath (bis ca. 25%). Neben Feldspathen finden sich in der Regel auch andere Mineralien, wie Augit, Glimmer, Hornblende.

3. Glimmerhaltiger Sand, ein Quarzsand mit einem Gehalt an Glimmer (2—5%). Dahin gehört der feinkörnige, oft kalkhaltige Wattensand, Marschsand.

4. Kalkhaltiger Sand, mit einem bis ca. 10% betragenden Gehalt an kohlensaurem Kalk. Dieser ist oft in Form von Conchylien-, Korallenresten, Muscheln vorhanden. Dahin gehört z. B. der Korallensand des unteren Diluviums, mit Resten von Bryozooen (Mooskorallen) aus der Kreideformation.

5. Eisenschüssiger Sand; bestehend aus Quarz und Fragmenten eisenhaltiger Mineralien. Die Quarzkörner sind mit einer dünnen Schicht von (durch Verwitterung gebildetem) Eisenoxyd überzogen. Der obere Diluvialsand, in den Geest- und Haidedistrikten Norddeutschlands sehr verbreitet, ist oft eisenreich. Das in der Tiefe sich verdichtende Eisen bedingt hier oft die Bildung einer undurchlässigen, culturfeindlichen Sandsteinschicht (Ortstein).

6. Kalkreicher Sand; d. h. ein solcher, welcher zu 80—95% aus kohlensaurem Kalk besteht. Er kommt als ein Produkt mechanischer Zertrümmerung im Kalkgebirge vor. Der Kalksand der Dünen besteht aus splittrigen und schaaligen Fragmenten von Conchyliengehäusen, Korallen etc.

Alle diese Sande gehen in einen der Cultur würdigen Ackerboden erst über durch eine Beimengung feinerer thoniger Theilchen, sei es, dass diese durch Verwitterung aus den Mineralien des Sandes erzeugt, oder von vornherein mit

dem Sande zum Absatz gelangt, oder künstlich (durch Mergelung) hinzugefügt seien. Nach der Art dieser feineren Theilchen (thonig, mergelig, lehmig, quarzstaubig oder fehlend) sind dann die Sandbodenarten noch näher zu classificiren und zu bezeichnen.

III. Vorwiegend aus Erdschutt bestehende Bodenbildungen. Diese werden im Allgemeinen als Thone, Thonböden bezeichnet. Wir haben beim Erdschutt (s. o.) die gemengte Natur desselben hervorgehoben. Man unterscheidet demnach je nach der Reinheit und der Art der Beimengungen verschiedene Thone, von denen die wichtigsten sind:

1. Kaolin, reinster Thon; vorherrschend durch Verwitterung der Feldspathe erzeugtes Thonerdesilicat, gemengt mit Gesteinsfragmenten, Quarzstaub, Glimmer, kieseligen Einlagerungen.

2. Töpferthon, weniger rein, ein Gemenge von Thonerdesilicat mit sehr feinem Sand, Eisenoxydhydrat, kleinen Antheilen von Kalk, Magnesia, Alkalien. Im feuchten Zustand teigartig, sehr knetbar, fühlt er sich im trocknen fettig an (fetter Thon) und lässt sich mit dem Fingernagel glätten. Bei grösserem Gehalt an Kieselmehl und Eisenoxyd fühlt er sich rauh und mager an (magerer Thon), lässt sich weder glätten, noch in dünne Platten auswalzen, wie der fette Thon.

3. Eisenschüssiger Thon, mit höherem Gehalt an Eisenoxyd. Je nachdem dieses in Form eines dem Kaolin entsprechenden Eisenoxydsilicates oder in Form von freiem Oxydhydrat vorhanden, nähern sich seine physikalischen Eigenschaften mehr denen des fetten oder mageren Thones.

4. Glimmerreicher Thon, zeigt eine Neigung zur Schieferung und oft bedeutenden Eisengehalt; bildet bedeutende Lager in den Thälern des Gneiss und Glimmerschiefergebirges.

5. Bituminöser Thon, durch organische Substanz dunkel gefärbt, kommt namentlich im Braunkohlengebirge und im Gebiet der Moore vor.

Gesellt sich zum Thon ein bedeutender Kalkgehalt, so bezeichnet man ihn, je nach dem Gehalt an kohlensaurem Kalk als mergeligen Thon (5—10% kohlensaurem Kalk), als Thonmergel (12—25%), als gemeinen Mergel (25—50%), als Kalkmergel (50—90%). Diese Thonmergelarten besitzen mildere Eigenschaften wie die kalkarmen Thone. Sie sind im trockenen Zustand mürb und zerfallen leicht zu einem krümligen Pulver.

Die Thone sind für sich allein ungünstige Bodenarten, da sie im feuchten Zustand zäh und sehr schwer zu bearbeiten sind, beim Trocknen stark schrumpfen, rissig werden und dadurch die Pflanzenwurzeln gefährden. Nur wenn der Thon eine gewisse Menge Sand enthält, bildet er einen culturfähigen Boden. Ein solcher Thonboden enthält noch 50—75% fein schlämmbarer Theilchen. Bei hohem Gehalt an solchen bezeichnet man denselben als zähen oder schweren Thonboden, bei geringerem Gehalt und grösserer Sandbeimengung als sandigen Thonboden. Man unterscheidet ferner kalkarmen und kalkhaltigen, und bei hervortretendem Eisengehalt den eisenschüssigen Thonboden.

IV. Bodenarten aus gemengtem Erdschutt, nehmen die Mitte ein zwischen Sand- und Thonboden und gehören zu den verbreitesten und culturfähigsten Bodenarten. Der Hauptrepräsentant derselben ist der Lehmboden. Derselbe ist in der Hauptsache ein Gemenge von Thon und viel Sand, wechselnd nach Mengenverhältniss, Schlämmbarkeit der feinen Theilchen, Körnungsgraden des Sandes. Uebersteigt der Thongehalt eine gewisse Grenze (vergl. Thonboden), so würde der Lehm in thonigen Boden, liegt er unter einer gewissen Grenze in lehmigen Sandboden übergehen. Für den Charakter eines Lehmbodens ist die Mineralnatur und Körnungsgrösse des sandigen Antheils von Bedeutung. Ist ein beträchtlicher Antheil des letzteren in gröberer Form (über 2 Millim.) vorhanden, so bezeichnet man ihn als grandig. Sehr häufig enthält der Lehm, wie der

des Diluviums auch gröberen Steinschutt, Gerölle, Geschiebe. Ein Feldspath- und Kalkgehalt fördert die Fruchtbarkeit des Lehmes, ein Humusgehalt (Humus vergl. unten) mildert, wie der Kalk, seine Eigenschaften (milder Lehmboden), eine grandige Beimengung erhöht seine Durchlässigkeit für Wasser.

Eine besondere Varietät des Lehms bildet der Löss, ein feinsandiger Lehm, dessen thonige Theilchen begleitet sind von einem grösseren Antheil quarzigen Detritus (Quarzstaub). Derselbe enthält auch einige Procente Calciumcarbonat.

Zu den lehmigen Bodenarten zählen ferner viele Marscherden, da dieselben im Wesentlichen Gemenge bilden eines mit Quarzmehl vermischten Thones, mit glimmerführendem feinem Meeressand (Wattensand). Daneben kommen wenige Procente Calciumcarbonat und Reste kieseliger Organismen (Diatomeen etc.) vor. Ein kalkreicher Lehmboden, dessen Gehalt an kohlensaurem Kalk 5—10§ beträgt, wird als mergeliger Lehmboden, bei höherem Kalkgehalt (15—25§) als Mergelboden oder Lehmmergelboden bezeichnet. Dahin gehört der in Nord-Deutschland so sehr verbreitete Geschiebemergel des Diluviums. Derselbe bildet in den Hügellandschaften des baltischen Höhenzuges bei genügender Entwässerung eine Bodenart von ausgezeichneter Fruchtbarkeit. Aber der ursprüngliche Kalkgehalt ist aus den oberen Schichten durch Regen meist bis auf einen kleinen Rest ausgelaugt, und der Geschiebemergel hierdurch in Geschiebelehm verwandelt, in dessen Untergrund sich die kalkreiche Mergelbank oft noch vorfindet.

Obgleich die Lehme vorwiegend zu den Schwemmböden zählen, treten sie doch nicht selten als Verwitterungsbodenart auf (1).

V. Kalkbodenarten. Hierher rechnet man alle sehr kalkreichen Bodenarten, von denen wir einige (kalkreicher Sand, Thonmergel) schon früher erwähnt haben. Ein Thon mit 50—75§ kohlensauren Kalks wird als Kalkmergelboden, und bei noch höherem Kalkgehalt als Kalkthonboden bezeichnet. Es sind dies vorwiegend in den Kalkgebirgen auftretende Bodenarten. Dieselben neigen zur Erhitzung und Trockenheit und geben daher nur in feuchter schattiger Lage und bei starker Düngung gute Erträge.

Bei dieser Classification der Bodenarten wurde noch keine Rücksicht genommen auf den Humusgehalt. Als Humus bezeichnet man die Summe der im Boden vorkommenden organischen Substanzen. Diese bilden sich durch Verwesung der in der Erde zurückbleibenden Pflanzenreste, Wurzeln, Blätterabfälle etc. Der Process der Humusbildung (Humificirung) wird ohne Zweifel durch die Thätigkeit von Organismen verschiedener Art (Insecten, Nematoden (5), Bacterien (113) unterstützt und beschleunigt, und zwar sowohl durch mechanische Einwirkungen, indem die pflanzlichen Abfälle bei der Durchwanderung des Verdauungskanals zerkleinert werden, als durch chemische Einflüsse, indem die Verdauungssecrete Zersetzungen hervorbringen und manche Ausscheidungsprodukte thierischen Ursprungs sich hinzumischen. Am gründlichsten untersucht wurde die Betheiligung des Regenwurmes (5, 6) an den Processen der Humusbildung, den man in gewissem Sinne als Humuserzeuger bezeichnen darf.

Das Endprodukt aller Zersetzungsprocesse der pflanzlichen Reste im Boden bildet der Humus in der engeren Bedeutung des Wortes oder die Humussäure. Es existiren mehrere Humussäuren, von denen jedoch die meisten noch ungenügend untersucht sind. Die bekannteste derselben ist die Huminsäure. Behandelt man eine humusreiche Bodenart mit Alkalien, so löst sich die Huminsäure, während ein indifferenter Körper, das Humin, ungelöst zurückbleibt.

Ausserdem hatte BERZELIUS (7, 8) zwei Humussäuren unterschieden: die Quellsäure (Krensäure) und die Quellsatzsäure (Apokrensäure), welche ihre Namen von dem Umstande ableiten, dass sie auch in vielen Quellwassern vorkommen sollen. Beide sind in Wasser und Weingeist löslich. Die Natur derselben ist noch sehr wenig erforscht.

Die Quellsäure wird als gelbe, amorphe, sauer reagirende, in Wasser lösliche, durch ammoniakalisches Kupfer (nicht aus essigsaurer Lösung) fällbare Substanz beschrieben. Die Quellsatzsäure fällt schon aus einer essigsauren Lösung durch Kupferacetat nieder. MULDER (8) und HERMANN (10) erhielten ähnliche Verbindungen aus dem Ackerboden und aus Torf (Humusquellsäure Torfquellsäure). Vielleicht ist auch die in neuerer Zeit durch Dialyse des Bodens gewonnene organische Substanz (9) der Quellsäure verwandt.

Auch die über mehrere andere verwandte Verbindungen, wie Torfsäure, Tulasäure, Holzhumussäure, Nitrolin, Torfquellsäure, Anitrokrensäure, Torfoxykrensäure, Humusoxykrensäure (10), Geïnsäure (8), vorliegenden Angaben lassen die Existenz derselben als chemische Individuen noch sehr zweifelhaft erscheinen.

Genauere Angaben liegen vor über die wichtigste Humussubstanz, die Huminsäure (8, 11). Man erhält dieselbe durch Fällen eines alkalischen oder ammoniakalischen Bodenextraktes durch Salzsäure. Die Aschenbestandtheile (Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Eisen) sind durch specielle Fällungsmittel zu entfernen. Nur durch wiederholte Behandlung mit kochender Kalilauge gelang es, eine stickstoffhaltige Beimengung grösstentheils zu entfernen. Die Analysen führten zu der Formel $C_{20}H_{18}O_9$ (11), welche jedoch, um die Zusammensetzung des Silbersalzes ausdrücken zu können, verdreifacht werden muss: $C_{60}H_{54}O_{27}$. Die Huminsäure bildet eine schwarze, amorphe Masse von glänzendem Bruch. Im lufttrocknen Zustand ist sie in Wasser unlöslich. Im wasserhaltigen Zustand löste sich 1 Grm. reine Huminsäure bei 6° in 8333, bei 18° in 3571, bei 50° in 1190, bei 100° in 625 Th. Wasser (11). Bei höherer Temperatur gesättigte Lösungen lassen beim Abkühlen nichts abscheiden. Säuren lösen nur Spuren, Phosphorsäure etwas mehr Huminsäure. In Alkalien löst sie sich dagegen leicht auf und wird daraus durch Säuren wieder in Flocken gefällt. Das huminsaure Ammoniak bildet eine glänzende, schwarze Masse: $C_{60}H_{48}(NH_4)_6O_{27}$. Es existirt ferner ein Calcium-Ammoniumdoppelsalz, $C_{60}H_{46}Ca_3(NH_4)_2O_{27}$, ein Eisenammoniumdoppelsalz: $C_{60}H_{46}Fe_2(NH_4)_2O_{27}$. Das Silbersalz hat die Zusammensetzung $C_{60}H_{46}Ag_8O_{27}$. Eine aus hellbraunem Torf dargestellte Huminsäure erwies sich mit der aus Haideerde gewonnenen identisch (11). Mit Chromsäuregemisch erwärmt verbrennt die Huminsäure zwar zum grössten Theil zu Kohlensäure und Wasser, liefert aber auch eine kleine Menge Essigsäure (12).

Huminsäure aus Braunkohlen hat eine wenig verschiedene Zusammensetzung: Carbo-ulminsäure $= C_{20}H_{18}O_8$ und Carbo-huminsäure $= C_{20}H_{18}O_7$ (13). Ebenso ist sehr ähnlich zusammengesetzt der in Torflagen Hollands, der Schweiz und Tirols vorkommende Dopplerit, eine amorphe, bräunlich schwarze, glasglänzende Humussubstanz (14) (133).

Manches Aehnliche nach Zusammensetzung, Verhalten, Eigenschaften haben die bei Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Zucker, Gummi, Pflanzenfaser etc. entstehenden humusartigen Verbindungen: Ulmin, $C_{40}H_{32}O_{14}$, Ulminsäure, $C_{40}H_{30}O_{13}$, auf deren nähere Beschreibung wir hier verzichten (8).

Die Humussäuren bilden einen wichtigen Bestandtheil der Ackererden und einen wesentlichen Faktor der Fruchtbarkeit. Je nach dem Reichthum oder der

Armuth des Bodens an basischen Bestandtheilen, namentlich des Kalkes, darf man die Humussäure im freien oder im verbundenen Zustande (als humussauren Kalk) im Boden annehmen. Die Huminsäure ist stets begleitet von unvollständig zersetzten Pflanzenresten und den intermediären Produkten der Verwesung, mit denen zusammen sie den Humusgehalt (Rohhumus) des Ackerbodens ausmacht. Die Färbung des Bodens wird vornehmlich durch seinen Humusgehalt bedingt und ist im Allgemeinen um so dunkler, je höher derselbe. Sandbodenarten nehmen schon bei mässigem Humusgehalt eine graue, im feuchten Zustande schwarzgraue Färbung an, während lehmige und thonige Bodenarten dunkelbraun bis gelbbraun gefärbt erscheinen. Da durch den Humusgehalt der Ackererden noch andere (namentlich physikalische) Eigenschaften der Krume bedingt werden, so ist derselbe bei der Beschreibung und Classification der Bodenarten zu berücksichtigen. Eine jede der oben aufgestellten Bodenarten würde hiernach noch in zwei weitere Abtheilungen zu zerlegen sein: a) in humusarme, b) in humusreiche.

DETTMER (11) bezeichnet Böden mit 0—3 ₰ Humus als humusarm, 3—5 ₰ humushaltig, 5—10 ₰ humos, 10—15 ₰ humusreich, über 15 ₰ humusüberreich.

Man pflegt jedoch solche Bodenarten, in welchen eine starke Anhäufung von Humussubstanzen resp. Pflanzenresten stattgefunden, ihrer Eigenart wegen als Moorbodenarten von den übrigen zu trennen.

Die beiden Hauptmoorformationen bilden die Hochmoore und die Niederungsmoore. Für die nähere Classification wurde folgende Nomenclatur vereinbart (15):

A. Hochmoore, mit den beiden Unterabtheilungen:
   a) ursprüngliches Hochmoor,
   b) abgetorftes Hochmoor.

B. Niederungsmoor, ebenfalls mit den beiden Unterabtheilungen:
   a) ursprüngliches Niederungsmoor,
   b) abgetorftes Niederungsmoor.

C. Moosbrüche (namentlich in der Provinz Preussen vorkommend) (16).

D. Sumpfmoor (breiartige Beschaffenheit).

E. Pulvermoor, gänzlich ausgetrocknete, structurlose, pulverige, moorige Massen.

Die Hochmoore sind von ungleich grösserer Ausdehnung als die Niederungsmoore. Sie bildeten sich in grossen Mulden von geringem Gefälle, deren Wasserabfluss oft noch durch vorgelagerte Dünen gehemmt war (17). Durch Ansammlung von Schlamm und Pflanzenresten wurde die Sohle (Sohlband der Hochmoore) undurchlässig. In den stehenden Gewässern und Sümpfen entwickelten sich zuerst Torfmoosarten (*Sphagnum* und *Hypnum*), die sich allmählich so stark anhäuften, dass sie wie ein Schwamm die ganze Wassermasse aufsogen. Auf dieser Grundlage entwickelte sich eine neue Generation, namentlich die Eriken (*vulgaris* und *tetralix*), in geringerer Menge Cyperaceen (*Eriophorum vaginatum* und *Scirpus caespitosus*), auch *Sedum pallustre*, *Andromeda* und andere Begleiter der Eriken. Die letzteren erzeugen kleine Hügel (sog. Bulten), zwischen denen die Cyperaceen wachsen. Die Moore entstehen also durch das Wachsthum dieser Pflanzen, und es erklärt sich auch die Erscheinung des Wiederwachsens abgetorfter Moore (vergl. SENFT (2), pag. 158) und der Name Hochmoore, da das Wachsthum in die Höhe rascher erfolgt als die Verbreiterung, wodurch die Bildung einer gewölbten Oberfläche bedingt wurde.

Die Niederungsmoore, weniger passend als Grünlandsmoore bezeichnet, bildeten sich hauptsächlich aus den Glumaceen (Cyperaceen und Gramineen). Sie gehören im Allgemeinen den Ueberschwemmungsgebieten der Flussthäler an, auf deren sandigen oder kiesigen, von oft erneuertem Wasser durchtränkten Ufern und Auen sich Wasserpflanzen üppig entwickeln und

schliesslich so stark anhäufen konnten, dass die Oberfläche im Sommer trocken blieb, eine Bedingung für die Entstehung eines rasenartigen Ueberzuges, der von unten mit Feuchtigkeit versorgt, sich hier kräftig weiter entwickeln konnte. Eine besondere Art der Niederungsmoore bilden die Dargmoore, welche besonders häufig und in bedeutender Mächtigkeit in der Nähe der Meeresküste vorkommen. Dieselben bildeten sich vorwiegend aus Rohrschilf (17, 18) (*Phragmites communis*, REED, RIED).

Solche Dargmoore haben sich mit Vorliebe auf dem kalkhaltigen Marschboden entwickelt und bildeten oft wieder die Grundlage für neue Marschbildungen (z. B. in der Wilster Marsch in Holstein). Zuweilen entwickelte sich aber auch auf der Dargschicht ein Hochmoor, wie in dem Kehdinger Moor (18).

Während man als Moor die Formation dieser humusreichen Bodenarten bezeichnet, drückt »Torf«, wenn wir absehen von der alltäglichen Bedeutung dieses Wortes als der eines Brennmaterials, die petrographische Natur jener Bodenarten aus. Die Substanz der Moore sind also die Torfarten, unter denen nach SENFT (2) besonders die folgenden unterschieden werden:

A. Torfarten, deren Masse aus noch mehr oder weniger deutlich erkennbaren zusammengefilzten Pflanzenresten besteht (Schwamm- oder Filztorf).

1. Moostorf, vorwiegend auf Hochmooren auftretend. Leichte, weisse, gelbliche bis gelbbraune, aus mehr oder weniger verfilzten Wassermoosen bestehende Masse. Quillt mit Wasser schwammig auf. Verbrennt mit geringer Heizkraft ohne merkliche Entwicklung harzig riechender Dämpfe.

2. Gras- und Wiesentorf (nebst Darg), vorwiegend den Niederungsmooren angehörend, bildet eine ziemlich schwere, unrein gelbbraune bis schwarzbraune Masse, welche aus einem Gemenge fein zertheilter erdiger Humussubstanzen und verfilzten oder zusammengepressten Wurzel-, Stengel- und Blattresten von Cyperaceen besteht. Backt beim Trocknen fest zusammen und verbrennt unter Entwicklung widerlich brenzlich riechender Dämpfe und Zurücklassung einer bedeutenden Aschenmenge.

Der Darg besteht nach ALLMERS (18) aus einer compacten, reich mit schwefelhaltiger Substanz durchzogenen dunkelbraunen Schicht von Blättern, Halmen, Wurzeln des gemeinen Rohrs (*Phragmites*).

3. Haidetorf, das Hauptbildungsmaterial der Hochmoore; eine sepienbraune, aus erdigen, humosen Theilen und filzig durcheinander gewebten Resten, namentlich Wurzelfasern der Eriken bestehende Masse. Backt beim Austrocknen fest zusammen und verbrennt mit Flamme unter Entwicklung talg- oder pechähnlich riechender Dämpfe und Zurücklassung von viel erdiger Asche.

4. Blätter- oder Waldtorf, gelbliche bis dunkelbraune, filzige und fasrige oder blättrige, oft in papierdünne Lagen spaltbare Massen, welche Blätter resp. Nadeln von Kiefern, Erlen, Birken, Weiden, Aspen und manchmal auch von Ulmen und Ahorn erkennen lassen.

5. Algentorf findet sich in der Nähe des Meeres, wo er aus einer Anhäufung von Algen und Seetang entsteht. An den Ufern der Ostsee entsteht daraus nur ein sehr loser, schlechter Torf (19).

B. Torfarten, deren Masse vorherrschend aus amorpher, im nassen Zustand schlammiger oder teigartiger, im trocknen Zustand pulvriger, stein- oder pechähnlicher kohlenartiger Substanz besteht und keine oder nur wenige, meist undeutliche und stark gebräunte Pflanzenreste zeigt (Eigentlicher Torf, Torfkohle).

1. Staubtorf (Bunk- oder Torferde), häufig in Wiesenmooren, auch als oberste Lage in trocken gelegten Hochmooren vorkommend. Schwarzbraunes bis tiefschwarzes Pulver, welches nur im durchnässten Zustand einigen Zusammenhang besitzt und in der Regel die oberste Schicht unter der Vegetationsdecke bildet. Verglimmt beim Erhitzen unter Entwicklung eines unangenehm brenzlich talgartig riechenden Qualmes.

2. Pechtorf (Stich- oder Specktorf), vorkommend in den tieferen Lagen der Hochmoore, ist nach dem Baggertorf der beste uud reinste Torf. Derselbe ist schwarzbraun bis schwarz gefärbt, schwer, im nassen Zustand klebrig, schneid- und formbar; beim Austrocknen zu einer harten, berstenden Masse von muschligem, wachs- oder glasglänzendem Bruch erstarrend. Brennt mit grosser Heizkraft mit roth leuchtender Flamme und liefert bei der trocknen Destillation Paraffin.

3. Schlamm-, Streich- oder Baggertorf, vorwiegend am Grund von stehenden Gewässern, wasserreichen Mooren vorkommend. Derselbe soll hauptsächlich durch schwimmende oder auch am Grund von Gewässern lebende Pflanzen erzeugt werden (z. B. Conferven, Najaden, Myriophyllen u. a.). Bildet im frischen Zustand eine schwarze, schlammige oder breiige, im trocknen Zustand eine feste, dichte, schwere Masse, welche von Erdpech und Bitumen durchdrungen ist und daher mit grosser Hitze unter Verbreitung wachsartig bituminös riechender Dämpfe verbrennt.

Den Uebergang der in einem Moor angehäuften Masse von Pflanzenresten in eine structurlose, erdartige Humussubstanz bezeichnet man als Vertorfung. Die Ansicht, dass aus jedem Moostorf durch den Druck der oberen Massen und fortgesetzte Vermoderung sich ein schwarzer, amorpher Torf bilden könne, ist von Grisebach (20, 17) als unrichtig erwiesen. Im Papenburger Moor finden sich z. B. unter einer 20 Fuss hohen Schicht reifer Torfe unveränderte Wassermoose. Der Moostorf ist sehr wenig vertorft, sondern im Wesentlichen als ein unter Wasser und Luftabschluss conservirtes Torfmoos zu betrachten.

Grössere Neigung zur Vertorfung zeigen die Cyperaceen und Gramineen der Niederungsmoore. Erstere vertorfen unter Wasser rasch mit Ausnahme ihrer stark verkieselten Blattscheiden, die man daher in den betr. Torfen unversehrt antrifft. Die Pflanzenfaser der an der Luft rasch verwesenden Gramineen widersteht dagegen ihres hohen Kieselsäuregehalts wegen unter Wasser lange der Vertorfung, wie die nur gebleichten oder gebräunten, sonst wohl erhaltenen Reste ihrer Halme, Blattscheiden selbst in tiefen Lagen des alten Torfes beweisen (2). Die Haidearten (Ericaceen) der Hochmoore verwesen zwar sehr langsam, sind aber wegen ihres Reichthums an Wachsharz und Gerbstoff gute Torfbildner.

Die Anhäufung der Humussubstanz beschränkt sich nicht auf die feuchten und sumpfigen Bodenlagen. Auch hoch über dem Wasserspiegel in trocknen Höhenlagen siedelt sich auf ärmerem sandigen Boden leicht die Haide an, welche daher in Gegenden, wo die Cultur wegen zu geringen Ertrags aufgegeben werden musste, leicht zur Herrschaft gelangt. Ein nebliges, nasskaltes Klima begünstigt die Ausbreitung der Haide, die daher besonders häufig im Hochgebirge und in den nördlichen Zonen auftritt. Durch Verwesung der Ericaceen und Flechten, welche sich, wie die Rennthierflechte, die kleinen Schorfflechten (2, 21) namentlich auf älteren Haiden hinzugesellen, entsteht ein Humus, der auf dem an Kalk fast ganz verarmten Sandboden, sich nur langsam weiter zersetzt und daher in der Oberlage anhäuft. Die in Wasser etwas lösliche Humussäure reducirt und löst das Eisenoxyd und wird im Verein mit diesem den tieferen Bodenlagen zugeführt, wo in der weniger entkalkten und manchmal schwach lehmigen Bodenschicht das Eisen sich oft wieder niederschlägt, Durch diesen Niederschlag werden die Sandkörner zu einem wahren Sandstein (21) (Ortstein) vereinigt, der den Boden für Wasser und die meisten Pflanzenwurzeln undurchlässig macht. Nur die Wurzeln der Ericaceen durchdringen diese Schicht und vermögen sich daher auch in trocknen Zeiten aus dem Unterboden hinreichend mit Wasser und Pflanzennährstoffen zu versorgen. Es sind daher die Bedingungen zur Anhäufung des Humus auch auf diesem dürren, armen Boden gegeben. Der entstehende Ericaceenhumus ist wahrscheinlich im Wesentlichen übereinstimmend mit dem Haidetorf der Hochmoore.

Der älteste Flechten- und Haidehumus ist grau oder blauschwarz, erdig und enthält vereinzelte Pflanzenreste (21). Zu eigentlichen Torflagern wird es in dieser Höhenlage nur selten kommen. Der Haideboden der Höhenlage ge-

hört daher nicht zu den Mooren, sondern ist als ein humusreicher Sandboden zu bezeichnen, der dem allgemeinen System unterzuordnen wäre. Da diese Bodenbildung jedoch durch manche Aehnlichkeit und vielfache Beziehungen den Hochmooren verwandt ist, glaubten wir sie im Anschluss an diese hier kurz beschreiben zu sollen.

Physikalische Eigenschaften der Bodenarten.

Obgleich die physikalischen Eigenschaften des Bodens eines der wichtigsten Capitel der Bodenkunde ausmachen, müssen wir uns mit Rücksicht auf den Zweck dieses Handbuches hier auf einige Literaturnachweise beschränken.

In älterer Zeit hat sich namentlich SCHÜBLER (22) Verdienste um die Physik des Bodens erworben. Aber seine Methoden entbehrten noch der wissenschaftlichen Schärfe, welche die heutige Zeit fordern darf. Die Aufgabe, die physikalischen Bodeneigenschaften mit Hilfe verbesserter Methoden genau zu ergründen, wurde in neuerer Zeit besonders durch WOLLNY und seine Schüler und Mitarbeiter erfolgreich bearbeitet, deren Untersuchungen nebst Referaten über alle neueren Forschungen auf dem Gebiet der Bodenphysik sich vereinigt finden in der Zeitschrift »Forschungen a. d. Geb. d. Agricultur-Physik«, herausgegeben seit 1878 durch E. WOLLNY.

Es ist hier jedoch auch noch der Arbeiten von HABERLANDT (23), PFAUNDLER (24), PLATTER (25), AD. MAYER (26), EBERMAYER (27), NESSLER (28), OEMLER (29), A. C. und EDM. BECQUEREL (30) zu gedenken. Ein zur Orientirung über den Stand der Bodenphysik zur Zeit, als WOLLNY's Forschungen erschienen, geeignetes Referat ist das von v. LIEBENBERG verfasste: Der gegenwärtige Stand der Bodenphysik (WOLLNY's Forschungen Bd. I., pag. 1).

Bodenabsorption.

Eine der wichtigsten Eigenschaften des Bodens ist sein Absorptionsvermögen, d. h. seine Fähigkeit, einer Flüssigkeit, welche gelöste Stoffe enthält, einzelne derselben zu entziehen. Die Erscheinung erinnert in ihrem äusseren Verlauf an die bekannte Eigenschaft der Thierkohle, Farbstoffe aus Lösungen aufzunehmen. Zuerst wurde dieselbe beobachtet von GAZZERI 1819 (31), unabhängig von ihm von BRONNER 1836 (32) und 10 Jahre später von THOMPSON (33) und HUXTABLE (33). Eine theoretische Bearbeitung fand die Absorption erst durch WAY (34). Er zeigte, dass, wenn die Kali- oder Ammoniaksalze der Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure über Ackererde filtrirt werden, die Säuren unverändert im Filtrat vorgefunden werden, während aber an Stelle von Kali oder Ammoniak theilweise andere Basen, besonders Kalk, in die Lösung übertreten.

WAY zeigte ferner, dass auch freie Alkalien vom Boden absorbirt werden. Von Säuren zeigte nur die Phosphorsäure erhebliche Absorption. Salze, deren Basis und Säure absorbirbar ist, können vom Boden vollständig festgehalten werden.

Zur Erklärung der Absorptionserscheinungen stellte WAY eine Theorie auf, welche durch neuere Forschungen im Wesentlichen bestätigt wurde. Nach WAY enthält der Ackerboden wasserhaltige Doppelsilicate (Zeolithe), bestehend aus kieselsaurer Thonerde einerseits, kieselsaurem Kalk oder Alkali andererseits. Die Basen (Monoxyde) sind in denselben nur sehr locker gebunden und des Austausches gegen andere, in Salzform dargebotene Basen in hohem Grade fähig. Die sehr verschiedene Stärke der Absorption wird erklärt durch den verschiedenen

Grad der chemischen Verwandtschaft derselben. Der Vorgang der Absorption ist hiernach ein chemischer, auf Wechselaustausch der Basen beruhender.

Dieser Ansicht WAY's widersprach LIEBIG (35) besonders auf Grund der Beobachtung, dass Verbindungen des Ammoniaks mit der Kieselsäure nicht existirten. Er betont, dass die Vorgänge der Absorption zum Theil auch auf physikalischen Ursachen beruhen und abhängig seien von einer gewissen mechanischen Beschaffenheit oder Porosität der Erden (36).

Neuere Untersuchungen dokumentiren dagegen die Richtigkeit der WAY'schen Theorie besonders für die Absorption der Basen aus ihren Salzen, während sich eine Anzahl anderer Absorptionserscheinungen einfacher durch physikalische Bindung erklären lässt. Im Folgenden theilen wir die Resultate dieser neueren Untersuchungen, geordnet nach den einzelnen absorbirbaren Stoffen, mit.

Die Absorption des Ammoniaks wurde zuerst näher erforscht von HENNEBERG und STOHMANN (37) durch Versuche mit kalkreichem Boden. Aus Lösungen äquivalenter Mengen von Chlor-, salpetersaurem-, schwefelsaurem Ammonium wurden nahezu gleiche Ammoniakmengen vom Boden absorbirt, bedeutend mehr aus freiem und phosphorsaurem Ammonium. Die Zeit übte keinen bedeutenden Einfluss auf die Reaction. Aus einer concentrirten Lösung wurde mehr Ammoniak absorbirt, als aus einer verdünnten. Bei Vergrösserung des Flüssigkeitsquantums auf das Doppelte steigerte sich die absorbirte Ammoniakmenge um ca. $\frac{1}{6}$. Verdünnte Ammoniaklösungen werden relativ stärker erschöpft, als concentrirte. Die in die Lösung übertretenden Mengen Kalk, Magnesia waren dem von der Erde aufgenommenen Ammoniak annähernd proportional. Das absorbirte Ammoniak war schwer löslich, 1 Theil erforderte ca. 20000 Thle. Wasser zur Auflösung.

Nach BRUSTLEIN (38) nimmt die Ammoniakabsorption aus einer Lösung von der 4.—24. Stunde nur noch um ein Geringes zu. Beim Eintrocknen einer Erde, welche absorbirtes Ammoniak enthält, namentlich bei öfterem Anfeuchten und Wiedertrocknen, geht Ammoniak theilweise verloren.

VÖLCKER (39) bestätigte im Wesentlichen die Resultate von HENNEBERG und STOHMANN und beobachtete ferner, dass ein sandreicher Boden das Ammoniak aus neutralem Salz viel schwächer absorbirt, als ein thoniger Boden. RAUTENBERG (40, 41) kann nach erneuter Prüfung sein früher erlangtes Resultat, dass die Ammoniakabsorption mit dem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt des Ackerbodens wachse, nicht aufrecht erhalten und kehrt zur WAY'schen Ansicht zurück, dass die Erscheinung von den wasserhaltigen Silicaten des Bodens abhänge. Für Bolus ergab sich ein grosses, für Kaolin ein geringes Absorptionsvermögen. Dasselbe verschwindet durch Behandlung mit Säuren, kann aber durch Zusatz von kohlensaurem Kalk wieder hergestellt werden. Die WAY'sche Theorie findet auch eine Stütze in den Versuchen von EICHHORN (42), nach welchen die natürlichen Zeolithe in Pulverform eine starke Ammoniakabsorption zeigen. Da solche Silicate leicht durch Säure zersetzt und gelöst werden, so giebt die Menge der in Säuren löslichen Sesquioxyde und Monoxyde einen annähernden Massstab für die Grösse der Ammoniakabsorption, worauf schon die Versuche von BEYER (43) hindeuten. Der Nachweis, dass die Absorption des Ammoniaks proportional mit der Menge der in Säure löslichen Basen des Bodens, wurde aber namentlich von KNOP (44, 45) geführt, welcher jene Basen als aufgeschlossene Silicatbasen bezeichnet. Die Proportionalität ist jedoch nur eine annähernde und nicht ausnahmslose, wie aus zahlreichen Bestimmungen von BIEDERMANN (45) und von

Frey (46) hervorgeht. Vergleicht man aber Bodenarten derselben Art unter einander, so wird die Uebereinstimmung eine grössere (45).

Das Verhalten der Ammoniaksalze gegen die Moorbodenarten wurde in neuerer Zeit von A. König (47) näher untersucht. Moostorf absorbirte aus äquivalenten Mengen der Neutralsalze (Chlorid, Nitrat, Sulfat) annähernd gleiche Ammoniakmengen. Dasselbe ergab sich für Niederungstorf, doch war in diesem Falle die Absorptionszahl höher als bei Moostorf. Freies Ammoniak, Carbonat, Phosphat wurde von Moostorf, wie von Haide- und Niederungstorf ungleich stärker absorbirt, als das Ammoniak der Neutralsalze. Ein mit Salzsäure extrahirter, also von mineralischen Basen befreiter Sphagnumtorf absorbirte die Base aus der Lösung von freiem Ammoniak, Carbonat, Phosphat ebenso stark wie vorher, während die Absorption aus den Neutralsalzen sich verringert hatte. Auch hier beruht die Absorption der Basis auf einem chemischen Austausch, während die sehr starke Absorption des freien Ammoniaks oder der alkalisch reagirenden Salze wahrscheinlich auf physikalische Ursachen (Oberflächenattraction) zurückzuführen ist.

Die Absorption des Kalis. Ueber die Gesetze derselben sind wir namentlich durch eine mustergültige Arbeit von Peters (48) belehrt worden. Die Versuche waren mit einem aus Thonsteinporphyr gebildeten Boden angestellt worden, welcher neben feinem und grobem Sand 33 Thle. Thon enthielt. Das Absorptionsvermögen gegen Kali war ein hohes. Die aus äquivalenten Mengen Chlorkalium, Kaliumsulfat und Nitrat absorbirten Mengen der Basis differirten wenig von einander, während aus Carbonat und Phosphat weit grössere Mengen aufgenommen wurden. 100 Grm. Erde absorbirten z. B. aus 250 Cc. einer Lösung, welche 0·59 K_2O in verschiedenen Salzformen enthielt, bei Anwendung von Chlorid: 0·199, Sulfat: 0·209; Nitrat: 0·252, Carbonat: 0·315, saurem Phosphat 0·49 K_2O. Die Absorption erfolgte rasch. Schon nach ½ Stunde waren ⅘ des überhaupt absorbirbaren Kalis aufgenommen; die Absorption hört aber erst nach 2 Tagen vollständig auf. Wie beim Ammoniak wurde aus concentrirter Kalisalzlösung absolut mehr Kali aufgenommen, als aus einer verdünnten, die letztere aber stärker erschöpft. Die Absorption beruht auch hier auf einem Wechselaustausch der Basen. An Stelle von Kali finden sich Kalk, Magnesia, Natron in der Lösung vor. Durch reines Wasser können nur sehr geringe Mengen des absorbirten Kalis in die Lösung übergeführt werden. Mehr wird durch mit Kohlensäure partiell gesättigtes Wasser gelöst. Durch fremde Salze, wie die Neutralsalze des Natriums, Ammoniums, Magnesiums, Calciums, kann ein Theil des absorbirten Kalis gelöst werden. Salzsäurehaltiges Wasser entzog dasselbe dem Boden wieder vollständig. Die mit Salzsäure behandelte Erde hatte ihr Absorptionsvermögen den Neutralsalzen des Kalis gegenüber fast vollständig verloren, erlangte diese Fähigkeit aber durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser wieder zurück. Auch die Absorption des Kalis hängt ab von den thonigen Theilchen des Bodens und nimmt mit der Menge derselben zu.

Dass durch fremde Salze, wie Na Cl, $Mg Cl_2$, $Ca SO_4$, $Na NO_3$ etc. das Kali länger in Lösung erhalten, die Absorption also verlangsamt wird, wurde noch mehrfach von anderen Seiten bestätigt (49, 50, 43, 51, 52). Es ist dies praktisch wichtig, denn daraus folgt, dass das Kali in Begleitung solcher Salze (z. B. rohes Stassfurter Kalisalz) tiefer in den Boden eindringen kann, als bei Anwendung der reineren Salzformen. Aus Beyer's (43) Versuchen geht auch hervor, dass

die Erden gegen Kali ein beträchtlich höheres Absorptionsvermögen haben, als gegen Ammoniak. Sechs Erden absorbirten z. B. 0·050—0·182 Ammoniak, dagegen 0·179—0·451 Kali pro 125 Grm. angewandter Erde. Dass bei Anwendung von kieselsaurem Kali gleichzeitig mit dem Kali auch mehr oder weniger Kieselsäure absorbirt wird, zeigte LIEBIG (53). Die Ursachen der Kaliabsorption sind dieselben, wie die der Ammoniakabsorption, d. h. beruhend auf der Gegenwart eines leicht zersetzbaren, wasserhaltigen Doppelsilicats im Boden. Mit natürlichen und künstlichen, wasserhaltigen Silicaten konnte HEIDEN (54) der Kaliabsorption entsprechende Erscheinungen hervorrufen. BEYER (43) zeigte ferner, dass die Kaliabsorption mit der Menge der in Säure löslichen, wichtigeren basischen Bodenbestandtheile (Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, K_2O) zunehme. Es erklärt sich also das schon von PETERS (48) beobachtete Verschwinden des Absorptionsvermögens gegen Kali durch Behandeln der Erde mit Säure, ein Verhalten, welches neuerdings auch VAN BEMMELEN (55) bestätigt hat.

Torfarten zeigten nach A. KÖNIG (47) bei der Absorption des Kalis ein ähnliches Verhalten, wie bei der Absorption des Ammoniaks. Aus alkalischen Salzen wurde auch hier ungleich mehr absorbirt als aus Neutralsalzen.

Ueber die Absorption von Natron, Magnesia, Kalk liegen nur sehr wenige Versuche vor. Die Absorption des Natrons aus gelöstem Chlornatrium durch verschiedene Bodenarten wurde von VÖLKER (56) studirt. Seine Versuche zeigen, dass in den meisten Fällen die Natronabsorption nur etwa $\frac{1}{4}$ betrug von der entsprechenden Kaliabsorption.

Kalk wird nach KÜLLENBERG (57) aus den concentrirten Lösungen seiner Neutralsalze stärker absorbirt als aus verdünnten, die letzteren aber mehr erschöpft. Bei Gyps war die Absorption stärker als bei Calciumchlorid und Nitrat. Die aus Gyps absorbirte Kalkmenge nimmt mit der Concentration und mit der Zeit der Berührung zu (58). Aehnlich dem Kalk verhielt sich die Magnesia, doch wurde hier die Grösse der Absorption weniger durch die Natur des sauren Bestandtheils beeinflusst (57).

Für die relative Stärke, mit welcher diese Basen und die früher betrachteten durch Absorption gebunden werden, hatte PETERS (48) folgende Reihe aufgestellt: 1. Kali, 2. Ammoniak, 3. Natron, 4. Magnesia, 5. Kalk. Jedenfalls stehen hinsichtlich der Absorptionskraft Kali, Ammoniak einerseits in einem Gegensatz zu Natron, Magnesia, Kalk andererseits. Es ist leicht, die letzteren Basen durch erstere, z. B. Kalk durch Kalisalz zu verdrängen, schwierig das Umgekehrte. Dass selbst ein grosser Ueberschuss von Chlornatrium das Kali aus einem künstlichen Doppelsilicat nicht verdrängt, zeigen die instructiven Versuche von LEMBERG (59). Ueber die Absorption des Lithiums vergl. IWANOFF (60).

Die Absorption der Phosphorsäure folgt andern Gesetzen, als die Absorption der Basen, da sie nicht auf Wechselzersetzung, sondern auf der Bildung unlöslicher Verbindungen im Boden beruht.

Die Thatsache, dass auch die Phosphorsäure vom Boden absorbirt wird, wurde zuerst von WAY (34) beobachtet, welcher auch schon nachwies, dass, wenn die Phosphorsäure in Verbindung mit einer leicht absorbirbaren Base, wie Kali, Ammoniak steht, eine Absorption des ganzen Salzes eintritt. Eine starke Absorption der Phosphorsäure aus Lösungen von phosphorsaurem Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser beobachtete LIEBIG (53). Dass die Absorption der Phosphorsäure aus einer Lösung von phosphorsaurem Kali erheblich, aber von der Zeit abhängig ist, zeigte PETERS (48). Bei Anwendung verschiedener Phosphate fand

KÜLLENBERG (57) die höchste Absorption der Phosphorsäure beim Kalium-, eine geringere beim Natrium-, die geringste beim Ammoniumsalz. Auch hier wurde aus concentrirteren Lösungen am meisten Phosphorsäure aufgenommen, verdünntere Lösungen aber stärker erschöpft. Die Absorption scheint mit der Temperatur zuzunehmen (61). Die Gegenwart mancher Salze wie Kochsalz, Natronsalpeter, wenn dieser nur in geringer Menge (62) angewandt wird, erhöht in manchen Bodenarten die Grösse der Phosphorsäureabsorption (62, 52). Aus einer Superphosphatlösung wurde ungefähr die doppelte Menge Phosphorsäure absorbirt, als aus einer Lösung von reiner Phosphorsäure (63).

Die Bodenbestandtheile, welche die Phosphorsäureabsorption bedingen, sind noch nicht vollkommen festgestellt. Wahrscheinlich ist, dass die leichter zersetzbaren Verbindungen des Kalkes, der Magnesia, des Eisenoxyds und der Thonerde unter Bildung der entsprechenden schwer löslichen Phosphate dieser Basen an dem Vorgange betheiligt sind. Es kommen hier also verschiedene Verbindungen in Erwägung. Nach RITTHAUSEN (64) verwandelt z. B. der kohlensaure Kalk in Berührung mit einer Lösung von saurem Calciumphosphat dieses in die schwerer lösliche Form des neutralen Phosphats, welches dabei auch krystallinisch erhalten wurde. Diese Umwandlung wurde befördert durch die Gegenwart von etwas Kohlensäure. Die Phosphorsäure kann aber auch, wie EICHHORN (65) zeigte, gebunden werden von natürlichen, wasserhaltigen Doppelsilicaten. Eine Abhängigkeit der Phosphorsäureabsorption von dem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt der Bodenarten lässt sich aus den Versuchen von BIEDERMANN (61) nicht mit Sicherheit ableiten; dagegen giebt BEYER (43) an, dass dieselbe mit dem Kalkgehalt des Bodens zunehme. Damit stimmen auch die Versuche von ALBRECHT und VOLLBRECHT über das Verhalten des Superphosphats zu verschiedenen Bodenarten überein (66). Der in vielen Bodenarten zweifellos vorkommende humussaure Kalk scheint sich an der Phosphorsäureabsorption nach den Versuchen von EICHHORN (65) mit Superphosphat ebenfalls zu betheiligen, während die freie Humussäure keine Phosphorsäure aufnimmt. Nach KÖNIG (47) absorbirte der aschenarme Sphagnumtorf die Phosphorsäure aus den Ammoniumsalzen gar nicht, der Haidetorf absorbirte ebenfalls nur schwach, nach mehrmaligem Brennen stärker durch Bildung wirksamer Aschensalze. Der an Mineralstoffen und Kalk reiche Niederungstorf absorbirte dagegen die Phosphorsäure stark.

Die Absorption der übrigen Säuren.

Dass Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure frei oder in Salzform dem Boden dargeboten nicht absorbirt werden, hat schon WAY (34) gezeigt und ist seitdem von mehreren Seiten bestätigt worden (48, 53, 57), für humose Medien von KÖNIG (47). Die Nichtabsorbirbarkeit der Salpetersäure ist durch viele Versuche von KNOP (67) und von Anderen erwiesen. Für Kieselsäure zeigte LIEBIG (53), dass die Menge derselben, welche aus einer Wasserglaslösung absorbirt wird, um so geringer, je höher der Humusgehalt der Erden.

Die Löslichkeit der Bodenbestandtheile in Wasser.

Die Zusammensetzung der Bodenflüssigkeiten liefert eine Bestätigung der Absorptionsgesetze. Diese machen es wahrscheinlich, dass die Bodenflüssigkeit solche Bestandtheile, gegen welche der Boden eine hohe Absorptionskraft besitzt, (Kali, Ammoniak, Phosphorsäure) in geringer Menge, die anderen Basen aber in grösserer Menge enthält. Dies wird durch die Analyse des Bodenwassers voll-

kommen bestätigt, sei es, dass dieses in Sammelgefässen unter der Erde (Lysimeter) aufgefangen, oder den Drainröhren entnommen sei. Solche Wasser enthalten nach zahlreichen Analysen (68, 69, 70, 71) vorwiegend die Chlorverbindungen, Sulfate, Nitrate, doppeltkohlensaure und kieselsaure Salze des Calciums, Magnesiums, Natriums. Die Kalimenge war stets geringer als die des Natrons, Ammoniak trat nur in Spuren auf. Kieselsäure war stets vorhanden, während Phosphorsäure nicht oder nur in sehr geringen Mengen nachzuweisen war (73, 74, 72).

Die organischen Substanzen oder der Humus zeigt in den verschiedenen Bodenarten eine verschiedene Löslichkeit, da in thonigen, lehmigen, kalkhaltigen Erden die Humussubstanzen in einer festeren Verbindung mit den feinsten Bodentheilchen, z. Th. als schwer lösliches Salz mit den Basen des Bodens stehen, während im humusreichen, kalkarmen Sandboden auch freie löslichere Huminsäure auftritt. Angaben über die Menge der aus dem Boden sich in Wasser lösenden organischen Substanz liegen mehrfach vor (75, 68, 76), können aber, da die organische Substanz aus dem Glühverlust bestimmt wurde, nur annähernd genau sein. Für humusreichere Bodenarten Schleswig-Holsteins ergab sich (77):

Aus 100000 Thln. des ganzen Bodens lösten sich in der 3fachen Menge Wasser in 14 Tagen:

a) Haidetorf (grausandige Haide mit 29 % Humus) . .	66	Thle. Humus
b) Buchenhumus (14,8 % Humus)	678	„ „
c) Haidetorf (sumpfiges Hochmoor mit 80 % Humus) . .	197	„ „

Von einem Moostorf löste sich in Wasser 0·388 %, wovon 0·081 mineralische Bestandtheile (78). Die Löslichkeit des Humus einer aus Tannennadeln und Haidekraut erzeugten Haideerde in Wasser ermittelte Dettmer (11).

Ueber das Verhalten der organischen Substanzen des Bodens liegen einige Versuche vor von W. Wolf (79). Derselbe schloss russische Schwarzerde im feuchten Zustand in ein Gefäss ein und analysirte nach 14 Tagen die darüber befindliche Luft. Es war aller Sauerstoff verbraucht und in Kohlensäure umgewandelt, während der Stickstoffgehalt der Luft unverändert geblieben war. Aber auch bei anderen Bodenarten waren reichliche Mengen von Kohlensäure gebildet und nur ein Theil des Sauerstoffs unverändert geblieben. Petersen (81) beobachtete eine Kohlensäurebildung bei verschiedenen Bodenarten im Luftstrom, welche durch Zusatz von kohlensaurem Kalk um so mehr beschleunigt wurde, je grösser der Zusatz war. Ein Einfluss der Temperatur auf die Kohlensäurebildung zeigte sich bei einer Bodenart (Laubholzerde) deutlich, bei einer anderen (russische Schwarzerde) nicht. Eine energische Kohlensäurebildung beobachtete Pagel (80), welcher Moorsubstanzen mit Luft über Quecksilber in Berührung liess und jene dann eudiometrisch analysirte. Wiesenmoor und Moor von Culturdämmen (Cunrau) absorbirte den Sauerstoff im Sonnenlicht sehr begierig, während keine Spur Stickstoff aufgenommen wurde. Die direkte Einwirkung des Sonnenlichtes schien, wenn auch nicht nothwendig, so doch ungemein förderlich für den Process zu sein. Mit 30 %iger Kalilauge gesättigte Moorsubstanz (Niederungsmoor) absorbirte Sauerstoff aus der Luft sehr stark (100 Grm. im Mittel in 24 Stunden 1854 Ccentim.). Feuchter Moostorf in Berührung mit Luft verändert langsam die Zusammensetzung derselben unter Kohlensäurebildung, ein Vorgang, der mit der Temperatur merklich gesteigert wird (78).

Die stickstoffhaltigen Verbindungen des Bodens.

Der Stickstoff des Bodens ist vorwiegend in der Form von Humus (Rohhumus) in demselben enthalten. Erden mit hohem Humusgehalt sind daher im Allgemeinen auch stickstoffreich, wenn auch eine strenge Beziehung nicht existirt.

Nach W. WOLF (82) kommen auf 100 Thle. Humus im Boden 4·3—11·9 Stickstoff; bei der Analyse einer grösseren Zahl Schleswig-Holsteinischer Erden (83) stellte sich die Stickstoffmenge auf 2·5—6·3, wenn Humus = 100 gesetzt wurde. C. SCHMIDT (84) ordnete die von ihm analysirten Schwarzerden nach steigenden Kohlenstoff- (Humus) gehalten und beobachtete mit wenigen Ausnahmen für den zunehmenden Stickstoffgehalt dieselbe Reihe. Bestimmte organische Stickstoffverbindungen wurden aus dem Rohhumus des Bodens noch nicht isolirt. Welcher Art diese Verbindungen auch seien, sie liefern das Hauptmaterial für die Salpeterbildung im Boden. Dieser Process, auf den wir unten näher eingehen, besteht in einer Zersetzung der organischen stickstoffhaltigen Substanz des Bodens unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs. Man nimmt an, dass zuerst Ammoniak abgespalten, welches durch Oxydation unter Luftzutritt dann nitrificirt werde. Im Allgemeinen finden sich daher sowohl Ammoniak als Salpetersäure im Boden vor, doch giebt es auch Bodenarten, welche einer Salpeterbildung unfähig sind, in welchen man daher von löslichen anorganischen Stickstoffverbindungen nur Ammoniak vorfindet.

Die Ammoniakmenge in 100000 Thln. Boden fand BRETSCHNEIDER (85) = 0·96, KNOP und WOLF (86) im sandigen, etwas humosen Lehmboden 0·12, im kalkreichen, sandigen, gedüngten, brachliegenden Lehmboden in den Monaten Mai—September im Mittel 0·66—0·48; derselbe Boden, mit Kartoffeln bestanden, enthielt in den Monaten Mai—September im Mittel resp. 0·95—0·75—0·68—0·85—0·95. In 3 Fuss Tiefe desselben Bodens war der Ammoniakgehalt ebenso gross, während derselbe in 6 Fuss Tiefe verschwunden war. W. WOLF fand in verschiedenen Ackererden Sachsens einen Ammoniakgehalt von 4·44—0.29 in 100000; BRUSTLEIN (109) im Lehm und lehmigen Sandboden 0·22—0·66, in einem Thonboden 0·86 (Weizenfeld), in einem stark gedüngten Gartenboden 1·10 p. 100000. Grösser sind die Ammoniakgehalte der Moorbodenarten. PAGEL (80) fand im rohen Moor (Cunrau), in welchem das Grundwasser noch stand, in der oberen Schicht 51, in der zweiten 27, in der dritten 32 Theile Ammoniak in 100000 lufttrockener Moorerde; OSSWALD (87) im rohen, theilweise entwässerten Moor in der oberen Schicht 51, in der darauf folgenden Schicht 29 Stickstoff in Ammoniakform in 100000. Die obere Moorschicht unter den RIMPAU'schen Dämmen (aufgetragene Sandschicht) enthielt in zwei Fällen 23·2 und 25·5 Ammoniak, während der aufgetragene Cultursand enthielt resp. 4·5 und 1·8 Ammoniak in 100000. In einem dunkelbraunen, zerreiblichen Sphagnumtorf mit 3 $\%$ Gesammtstickstoff wies FITTBOGEN (88) 109 Ammoniumoxyd in 100000 Thln. nach.

Die im Boden in Form von Salpetersäure enthaltenen Stickstoffmengen sind ebenso wie die des Ammoniaks sehr variabel, da Salpeter sich fortwährend neu bildet, aber auch wieder verschwindet, theils durch Uebergang in die Pflanze, theils durch das auslaugende Regenwasser. Wir führen im Folgenden die Resultate einiger Bestimmungen an:

KNOP (89) fand in sandigem Lehmboden (3 $\%$ Humus) 1·5 Thle., in moorigem Haideland (12 $\%$ Humus) 7·9 Thle., in einer humusreicheren, moorigen Erde (18 $\%$

Humus) 6·3 Thle. Stickstoff in Form von Salpetersäure; in russischer Schwarzerde 0·2—0·6 Salpetersäure resp. 0·052—0·156 Stickstoff in 100000; BRETSCHNEIDER (85) in einer Erde 0·91 Salpetersäure = 0·23 Stickstoff; BRUSTLEIN (109) in mehreren lehmigen und lehmig sandigen Bodenarten 0·63—1·83, in einem stark gedüngten Gartenboden 9·3 Salpetersäure in 100000 Thln. Erde. BOUSSINGAULT, welcher schon früher (94) die grosse Verbreitung der Salpetersäure in den verschiedensten Erden nachgewiesen hatte, fand in der von ihm zu Versuchen über Salpeterbildung (s. d.) benützten humusreichen Erde 0·75 Stickstoff in Form von Salpetersäure p. 100000 (90). In mehreren lehmigen Erden des östlichen Holsteins wurde gefunden resp. 0·3, 0·6, 1·3 Salpetersäure in 100000 (91). Ueber das Vorkommen von Salpetersäure im eigentlichen Moorboden vergl. folgenden Abschnitt.

Die Salpeterbildung im Boden (Nitrification).

Ueberlässt man eine feuchte Erde der Einwirkung der Luft, so bildet und vermehrt sich allmählich der Salpeter. BOUSSINGAULT setzte eine durch anhaltenden Regen erschöpfte Erde eines Gemüsegartens angefeuchtet, in Form eines Prismas der Luft aus und fand darin am Anfang, den 5. Aug. 0·96, den 17. Aug. 6·28, den 2. Sept. 18·0, den 17. Sept. 21.6, den 2. Oct. 20·6 Salpeter (berechnet als Kalisalpeter in 100000 Thln.). Ueber die Betheiligung der atmosphärischen Bestandtheile bei der Nitrification stellte BOUSSINGAULT (90) Versuche mit einer Erde an, die er 11 Jahre lang in einem Ballon in Berührung mit dem eingeschlossenen Luftquantum sich selbst überliess. Es hatte sich viel Salpeter gebildet, der Stickstoff der Luft bei diesem und einem zweiten Versuch aber nur um ein sehr Geringes abgenommen, woraus folgt, dass der atmosphärische Stickstoff bei der Salpeterbildung nicht wesentlich betheiligt ist.

SCHLÖSING (92) bewies die Abhängigkeit der Salpeterbildung von dem Sauerstoffgehalt der Luft, indem er über je 2 Klgrm. Erde einen Gasstrom von wechselndem relativen Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff leitete. Bei höherem Gehalt an Sauerstoff nahm die durch Oxydation der organischen Substanz erzeugte Kohlensäure, wie auch die gebildete Salpetermenge zu. Bei 16° betrug die erzeugte Kohlensäure nur ca. die Hälfte im Vergleich mit der bei 24° entwickelten. Im reinen Stickstoffgas wurde nicht allein kein Salpeter gebildet, sondern der ursprünglich vorhandene sogar noch reducirt. Wurde der Erde Salpeter zugesetzt, so verschwand auch dieser bei längerem Verweilen im Stickstoffgas unter Bildung von Ammoniak. Es findet also bei Abwesenheit von Sauerstoff ein Reductionsprozess statt, bei welchem Salpetersäure in Ammoniak übergeführt wird. Die Ammoniakmenge war jedoch im Vergleich zu der des verschwundenen Salpeters viel zu gering. Es erklärte sich dies durch eine Entwickelung von gasförmigem Stickstoff, welche direkt nachgewiesen wurde. Durch die Thatsache, dass bei Abwesenheit von Sauerstoff sich kein Salpeter bildet, vorhandener Salpeter sogar verschwinden kann, erklärt sich noch manche anderweitige Beobachtung. KNOP (93) hatte schon früher wahrgenommen, dass wenn man den Moorerden gewogene Mengen Salpeter zusetzt, man in den wässrigen Extracten nicht die ganze Menge desselben zurückerhält. In Bodenarten, welche durch grossen Vorrath leicht oxydirbarer Substanz den eindringenden Sauerstoff rasch verzehren, fehlt Salpeter oft gänzlich, während Ammoniak reichlich vorhanden ist. Schon BOUSSINGAULT (94) hat in manchen Fällen eine grosse Armuth der Waldböden an Salpetersäure nachgewiesen. SCHLÖSING (95) bestätigt dies, während er im Feldboden reich-

liche Mengen vorfand. Nach Analysen von G. LOGES (77) enthielt der grausandige Haidetorf, der Torf eines nassen Hochmoors, Buchenhumus auf Grausand weder frisch, noch nach 8 wöchentlichem Lagern an der Luft Salpetersäure, dagegen reichliche Mengen von Ammoniak. In einem andern Falle (96) war auch im Buchenhumus auf Lehm keine, auf Grausand nur eine Spur Salpetersäure nachzuweisen. Dennoch fehlt die Salpetersäure nicht allen Moorbodenarten. FITTBOGEN (88) fand in einem braungefärbten, zerreiblichen Sphagnumtorf 53 Thle. Salpetersäure = 14 Thle. Stickstoff in 100000, deren Menge durch verschiedene Zusätze, namentlich Pottasche noch vermehrt wurde. PAGEL (80) fand im Cunrauer Moor an Stellen, wo das Grundwasser noch im Moor stand, keine Salpetersäure; dagegen in der Sandschicht eines RIMPAU'schen Moordammes 2 Thle. Salpetersäure NO_3H = 0·44 Stickstoff, in der darunter befindlichen, oberen Moorschicht 4 Thle. Salpetersäure (NO_3H) = 0·88 Stickstoff in 100000. OSSWALD (87) fand in einem in Dämme ausgelegten Niederungsmoor in der obersten Moorschicht 3·55 Salpeters. = 0·78 Stickstoff, in der mittleren 1·21 Salpeters. = 0·27 Stickstoff; in einem andern Falle in der oberen Moorschicht aus einem Torfstich 2·36 Salpetersäure = 0·52 Stickstoff, in der mittleren und unteren Moorschicht 1·31 Salpetersäure = 0·29 Stickstoff in 100000. An einer dritten Stelle war Salpetersäure weder im cultivirten, noch im rohen Moore nachzuweisen, resp. nur in Spuren vorhanden. Dass die Salpeterbildung im Boden von Fermenten oder niederen Organismen abhänge, wurde zuerst auf Grund eigener Erfahrungen von ALEX. MÜLLER (97) vermuthet. SCHLÖSING und MÜNTZ (98) machten dies ferner wahrscheinlich, indem sie zeigten, dass die Nitrification in einem mit Abfallwasser gesättigten, geglühten Sande nach 20 Tagen begann, sich dann allmählich steigerte, aber beim Behandeln mit Chloroformdämpfen aufhörte, auch nach Wegnahme dieser Dämpfe sich nicht wieder einstellte. WARRINGTON (99) zeigte, dass auch andere fäulnisswidrige Mittel wie Schwefelkohlenstoff, Carbolsäure die Salpeterbildung im Boden vernichten. Der humushaltige, fruchtbare Boden enthält ein salpeterbildendes Ferment. Wurde eine Lösung von Ammoniak, welche zugleich etwas phosphorsaures Kali enthielt, mit einer kleinen Menge solchen Bodens in Berührung gebracht, so verwandelte sich das Ammoniak theilweise in Salpetersäure. Das Licht war der Wirkung des salpeterbildenden Fermentes hinderlich, Dunkelheit günstig. Vielleicht erklärt sich hierdurch die Beobachtung von BOUSSINGAULT (100), dass, wenn man geglühten Sand oder auch Kreide mit verschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen mischt (Weizenstroh, Rapskuchen, Knochenmehl, Hornspähne, Wolllumpen, Fleisch, Blut) und dann im feuchten Zustand in Flaschen, die nur durch eine feine Oeffnung mit der Atmosphäre communicirten, 5 Jahre lang sich selbst überliess, sich doch nur Spuren von Ammoniak und Salpetersäure bildeten, während dagegen ein guter Ackerboden etwa die Hälfte des Stickstoffgehalts der zugesetzten Substanzen nitrificirte.

Durch Reduction der Nitrate im Boden kann auch salpetrige Säure entstehen. Auf die Gegenwart derselben im Boden wurde von CHABRIER (101) aufmerksam gemacht. Derselbe beobachtete, dass die Menge der salpetrigen Säure mit zunehmender Cultur des Bodens wächst. In 100000 Thln. waren enthalten im Gartenboden 0·452, Feldboden i. Mittel 0·216, in einem mit Obstbäumen bestandenen Boden 0·151, im Waldboden (Fichten) 0·075, im Oedland 0·007 Thle. salpetrige Säure. In der Oberkrume eines Getreidebodens wurde bei trockener Witterung (December) gefunden 0·117 salpetrige und 7·594 Salpetersäure; im Untergrund (25 Centim. tief) 0·315 salpetrige und 5·552 Salpetersäure; auf

einem Olivenfeld in der Oberkrume 0·073 salpetrige und 2·258 Salpetersäure, in 25 Centim. Tiefe 0·198 salpetrige und 1·319 Salpetersäure in 100000 Thln. Erde.

Nach GAYON und DUPETIT (102) ist es wahrscheinlich, dass auch die Reduction der Nitrate eine Wirkung niederer Organismen sei. Eine Reduction des Nitrats findet auch in Lösungen von Salpeter in Abfallwasser, Bouillon und im Gemenge mit verschiedenen organischen Stoffen (Zucker, Olivenöl, Glycerin) nach Zusatz von faulendem Harn statt. Der Prozess wird durch Erhitzen oder Zusatz von Chloroform, Kupfervitriol aufgehoben. Das betreffende Ferment ist ein Anaerobie, denn durch Luftzutritt wird seine Wirksamkeit geschwächt. Als Reductionsprodukte wurden bei den erwähnten Versuchen Stickstoffgas und Ammoniak beobachtet. Der analoge Versuch mit Ackererde angestellt, lieferte als Reductionsprodukte Stickoxydul, Stickoxyd und Nitrite.

Auch DÉHÉRAIN und MAGUENNE (103) beobachteten in einem mit Salpeter versetzten Boden die Entwickelung von Stickoxydul. Die Reduction soll jedoch nur bei Gegenwart grösserer Mengen organischer Substanz vor sich gehen und unter der Bedingung, dass die Bodenluft frei sei von Sauerstoff. Eine Erde, welche durch Erhitzen oder Einwirkung von Chloroform das Vermögen, die Nitrate zu reduciren, verloren hatte, erlangte dieselbe wieder nach Zusatz von frischer Erde.

Uebrigens hat SCHÖNBEIN (125) schon früher gezeigt, dass Nitrate durch viele organische Substanzen, wie Albuminstoffe, Leim, Kohlenhydrate, besonders durch Stärke, Milch- und Traubenzucker bei längerer Berührung zu Nitriten reducirt werden. Bei der Art und der langen Dauer der Versuche war eine Mitbetheiligung niederer Organismen wahrscheinlich. Ferner zeigte SCHÖNBEIN (126), dass Nitrate auch in Berührung mit Conferven, Hefe, Pilzen reducirt werden.

Verhalten des atmosphärischen Stickstoffs zum Boden. Gewisse Erscheinungen des Wachsthums und der zunehmenden Fruchtbarkeit mancher Bodenarten, ohne Zufuhr stickstoffreicher Düngemittel, lassen die Frage wichtig erscheinen, ob der Boden resp. gewisse Bestandtheile desselben die Eigenschaft habe, sich den Stickstoff der Atmosphäre anzueignen, denselben zu fixiren, sei es in Form von organischen, sei es in Form jener einfachen und für die Pflanze leicht assimilirbaren Stickstoffverbindungen, des Ammoniaks und der Salpetersäure. Da die SCHÖNBEIN'sche Beobachtung (104) über die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasser zu Ammoniumnitrit beim Verdunsten von Wasser an der Luft durch BOHLIG (132), besonders aber durch CARIUS (105) direkt widerlegt wurde, so war noch zu prüfen, ob die organischen Substanzen im Allgemeinen, und speciell die im Boden vorkommenden, die Fähigkeit haben, unter gewissen Bedingungen den atmosphärischen Stickstoff zu fixiren. DÉHÉRAIN (106) beobachtete, dass Stickstoff mit Glucose und Alkali auf 100° erhitzt absorbirt werde, und SIMON (107) fand, dass der Humussäure die Eigenschaft zukomme, den Stickstoff der Luft unter Ammoniakbildung zu binden. Diese letztere Angabe steht aber im Widerspruch mit denen von BOUSSINGAULT (90), W. WOLF (79), PAGEL (80), welche den Stickstoffgehalt der Luft, welche mit Erde längere Zeit in Berührung gestanden, unverändert fanden. Zu einem gleichen Resultat gelangte auch SCHLÖSING (108), welcher sogar eine kleine Zunahme des Stickstoffgehalts der Luft nach 6 monatlicher Berührung mit Erde nachwies. Ferner konnte SCHLÖSING den erwähnten Versuch von DÉHÉRAIN nicht bestätigen.

Dagegen vereinigt sich Stickstoff, wie BERTHELOT (128) gezeigt hat, unter dem Einflusse der sogen. stillen, electrischen Entladung schon bei schwacher Tension (entsprechend der electrischen Differenz von 7 DANIELL'schen Elementen)

mit manchen organischen Substanzen wie Benzin, Terpentinöl, Papier, Dextrin. Bei einer 7 Monate währenden Einwirkung stieg der Stickstoffgehalt des Papiers von 0·10 auf 0·45, bei Dextrin von 0·12 auf 1·92 in 1000 Thln.; das Licht war ohne Einfluss auf die Reaction. Die Vereinigung findet auch schon bei der geringen Tension der atmosphärischen Electricität statt (129). Von welchem Einfluss dieser Vorgang auf die Vermehrung des Stickstoffs im Boden und auf die Erhöhung der Fruchtbarkeit desselben ist, lässt sich noch nicht voraussehen, doch sprechen auch einige Vegetationsversuche von GRANDEAU (130), bei welchen die eine Pflanze unter dem Einfluss der atmosphärischen Electricität sich entwickeln konnte, während die andere diesem Einfluss durch Anwendung eines sogen. FARADAY'schen Käfigs entzogen war, dafür, dass die erstere Bedingung die für Massenbildung und Höhenwachsthum der Pflanzen günstigere ist.

Als eine weitere Quelle für den Zuwachs des Bodens an Stickstoff ist noch die Aufnahme der in der Luft vorkommenden kleinen Mengen von Ammoniak, salpetrigen und Salpetersäure zu betrachten. Die durch die atmosphärischen Niederschläge einer bestimmten Bodenfläche jährlich zugeführten Mengen dieser Stickstoffverbindungen können eine Bereicherung des Bodens an Stickstoff allein nicht erklären, da sie schon durch die Verluste in Folge der Entwässerung und Drainage übertroffen werden (131). Jedoch ist hierbei noch nicht berücksichtigt die direkte Aufnahme oder Absorption der in der Luft auftretenden kleinen Mengen von Ammoniak, resp. Ammoniumcarbonat, -Nitrat, -Nitrit. BRUSTLEIN (109) hat zuerst gezeigt, dass die Erde ein gewisses Condensationsvermögen für Ammoniakdämpfe besitzt, in Folge dessen sie auch aus einer ammoniakarmen Luft dieselben absorbirt. Nachdem über feuchte Erde (55 Grm.) 950 Liter Luft geleitet waren, welche wenig Ammoniak enthielt, wurden Spuren der Base nicht mehr zurückgehalten, und die Erde hatte nun 0·0311 Grm. Ammoniak fixirt. Eine auf diese Weise ammoniakhaltig gewordene Erde verliert wieder einen Theil der Base durch Verflüchtigung, wenn sie an der Luft der Verdunstung ausgesetzt wird, besonders beim wiederholten Anfeuchten. Trockne Erde hält dagegen das in ihr noch vorhandene Ammoniak hartnäckig fest.

EICHHORN (110) stellte das Vermögen, Ammoniakdämpfe zu absorbiren, für eine Anzahl Substanzen fest. Nach neueren Untersuchungen von Ammon (111) kommt diese Fähigkeit besonders dem Eisenoxydhydrat und Humus (Torf) in höherem Grade zu. Für eine Anzahl Substanzen in Pulverform fand er folgende Grössen des Absorptionsvermögens für reines Ammoniakgas und 100 Grm. Substanz bei 0 und 20°, ausgedrückt in Ccm. Gas:

	Humus	Eisenoxydhydrat	Quarz	Kohlensaurer Kalk	Kaolin	Gyps
bei 0°	29517	38992	938	1552	2447	15134
bei 20°	20017	25513	1117	781	1473	—

In diesen Substanzen liess sich nach der Absorption die Gegenwart einer kleinen Menge Salpetersäure nachweisen, welche bei Eisenoxydhydrat am grössten war. Nach SCHLÖSING (108) wird Ammoniak auch von trockener Erde aufgenommen, aber nur durch feuchte Erde nitrificirt. Aus 2 Versuchen wurde berechnet, dass die Fläche von 1 Ha. in 14 Tagen 2·59, in 28 Tagen 4·097 Klgrm. Ammoniak aus der Luft absorbirt hatte. Als über fruchtbare Erde ein Luftstrom geleitet wurde, ging Ammoniak durch Verflüchtigung verloren. Von grosser Bedeutung ist zweifelsohne, dass die in den Bodenarten überall verbreiteten Humussubstanzen ein bedeutendes Condensationsvermögen für Am-

moniak besitzen. Dies folgt auch schon aus älteren Versuchen von BRETSCHNEIDER (112) mit Ulmin, einer aus Zucker dargestellten humusähnlichen Substanz. Mit je 15 Klgrm. Quarzsand wurden vermischt resp. a) 150 b) 450 c) 750 Grm. Ulmin; nach Verlauf eines Jahres, in welchem man von jeder Portion allmählig 16 Klgrm. Wasser verdunsten liess, betrug die ohne Zweifel von einer Ammoniakabsorption aus der Luft herrührende Stickstoffzunahme bei a) 0·0690 b) 0·2394 c) 0·4535.

Bezüglich des Vorkommens niederer Organismen im Boden lehrt KOCH (113), dass die oberen Schichten ausserordentlich reich sind an Bacterienkeimen, vorwiegend Bacillen. In frisch entnommener Erde kommen auch Micrococcen, jedoch in der Minderzahl vor. Beim Trocknen verschwinden die Micrococcen, während die Bacillen lebensfähig bleiben. Es liess sich eine Reihe wohl charakterisirter Bacillenarten nachweisen. Der Reichthum an niederen Organismen scheint mit der Tiefe abzunehmen; in 1 Meter Tiefe war der Boden fast frei von solchen.

Bezüglich der Methoden der Bodenanalyse muss auf die betreffenden Anleitungen von E. WOLFF (114), GRANDEAU (115), KROCKER (116), KNOP (44) u. A. verwiesen werden.

Die Salpeterbestimmungen sind nach der Methode von SCHLÖSING mit den Modificationen von SCHULZE (117) oder zweckmässiger nach TIEMANN (118) auszuführen. Die Ammoniakbestimmung ist nach SCHLÖSING (119), sicherer in den Modificationen von BÖHMER (120) oder des Referenten (121) zu machen. Der Humusgehalt lässt sich, wie LOGES (12) gezeigt hat, bei den meisten Bodenarten genau nur durch Bestimmung des Kohlenstoffs ermitteln, für welche er einen vereinfachten Weg angiebt. Die Bestimmung mit Chromsäure ist nicht hinreichend genau, die Ermittlung des Humusgehalts aus dem Glühverlust in den meisten Fällen, mit Ausnahme der Moor- und Sandböden, unsicher.

Die Schlämmanalyse oder mechanische Bodenanalyse wird am besten mit dem Schlämmaparat von SCHÖNE (122) ausgeführt. Es empfiehlt sich, hierbei die Stromgeschwindigkeiten nach den ORTH'schen Vorschlägen zu reguliren (123).

Resultate von Bodenanalysen liegen in grosser Zahl vor, leider nicht immer vergleichbar, da oft nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Solche Analysen werden häufig gemacht, um die Beziehungen des Gehalts des Bodens an den wichtigeren Pflanzennährstoffen zu der Fruchtbarkeit oder Ertragsfähigkeit zu ermitteln. Eine sichere Methode, die Fruchtbarkeit eines Bodens im Voraus durch Analyse zu ermitteln, existirt jedoch nicht, und alle vorliegenden Analysen können nur einen angenäherten Ausdruck für die Fruchtbarkeit der Bodenarten bilden. Dennoch haben diese Analysen schon vielseitige Aufschlüsse über die Natur der Bodenarten geliefert und sich im einzelnen Falle häufig schon durch den Nachweis eines Mangels an dem einen oder andern Stoff oder der Gegenwart schädlicher Substanzen als nützlich erwiesen. Zu welchen Resultaten man bisher in dem Bestreben, die Fruchtbarkeit der Bodenarten analytisch festzustellen, gelangt ist, hier darzustellen, würde dem Zweck dieses Werkes widersprechen, da eine solche Darlegung ein näheres Eingehen auf die landwirthschaftlichen Begriffe der Fruchtbarkeit und Bonität erfordern würde.

Die Literatur über die Bodenanalysen selbst findet sich fast vollständig in dem Jahresbericht der Agriculturchemie (124), auf welchen wir hiermit verweisen.

EMMERLING.

Bor*), B = 10·9. Wir begegnen dem Bor in der Natur nur in Form seiner Sauerstoffverbindung, der sogen. Borsäure oder deren Salzen, unter welchen das Natriumsalz als das wichtigste hervorzuheben ist. Unter dem Namen Tinkal wurde es schon in den ältesten Zeiten aus Indien in den europäischen Handel gebracht und führt im gereinigten Zustand den Namen Borax.

Das neben Natrium und Sauerstoff im Borax enthaltene Element wurde erst im Anfang dieses Jahrhunderts von GAY-LUSSAC u. THÉNARD (1) durch Zerlegung der Borsäure mittelst Kalium in Form eines grünlichbraunen, amorphen Pulvers erhalten und »Boracium« oder »Boron«, später aber kurzweg »Bor« genannt.

Wie BERZELIUS (2) im Jahre 1824 fand, lässt sich jenes Element auch aus Borfluorkalium mittelst Kalium abscheiden, aber auch hier entsteht nur ein amorphes Pulver; dagegen gelang es WÖHLER und SAINT CLAIRE-DEVILLE (3) im Jahre 1857, durch starkes Glühen des amorphen Bors mit Aluminium in einem mit Kohle gefüllten Tiegel ein krystallisirtes Bor darzustellen. Das amorphe Bor löst sich in Aluminium auf und krystallisirt, wie der Kohlenstoff aus dem Gusseisen, beim Erkalten wieder aus. Der Metallregulus wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche das Aluminium löst, während dunkelbraune, durchsichtige Borkrystalle zurückbleiben, gemengt mit leicht abschlemmbaren, dünnen, sechsseitigen Blättchen, welche aus Stickstoffbor bestehen. Derjenige Theil des Bors, welcher nicht in den krystallisirten Zustand übergegangen ist, findet sich stets als Stickstoffbor vor, denn die Wirkung des Stickstoffs der Feuerluft lässt sich nicht völlig ausschliessen.

Zur Darstellung des sogen. krystallisirten Bors ist es vortheilhafter, geschmolzen gewesene uud zerkleinerte Borsäure (100 Grm.) mit Aluminium in dicken Stücken (80 Grm.) fünf Stunden lang in einem Kohletiegel, der in einem mit Kohle ausgefüllten Graphittiegel steht, auf starke Gluth zu bringen. Unter der aus Borsäure und Thonerde bestehenden Schlacke findet sich nach dem Zerschlagen des Tiegels noch eine metallgraue, blasige Masse, welche Borkrystalle enthält. Durch Behandlung mit Salzsäure und Abschlemmen sind letztere rein zu erhalten. Bei verhältnissmässig niedriger Temperatur entstehen vorzugsweise schwarze, metallglänzende Blättchen, welche als »graphitartiges Bor« bezeichnet werden, im Gegensatz zu dem bei Nickelschmelzhitze gebildeten und rothgelbe, octraedrische Krystalle darstellenden sogen. »diamantartigen Bor«.

Wie schon die Entdecker dieses Körpers beobachteten, zeigen solche Borkrystalle, sogen. Bordiamanten, stets einen geringen Gehalt an Aluminium und Kohle, HAMPE (4) fand indess bei neueren Versuchen den Gehalt an Aluminium und Kohle auch bei verschiedenen Darstellungen constant, so dass die

*) GMELIN-KRAUT's Handbuch, Bd. II. 1) GAY-LUSSAC u. THÉNARD, GILB. Ann., Bd. 30, pag. 363. 2) BERGELIUS, POGG. Ann. 2, pag. 113. 3) WÖHLER u. ST. CLAIRE-DEVILLE, Ann., Bd. 101, pag. 113; Bd. 103, pag. 347; Bd. 105, pag. 67; Compt. rend., Bd. 43, pag. 1088; Bd. 44, pag. 342; Bd. 45, pag. 888; Ann. chim. [3] 52, pag. 63. 4) HAMPE, Ann., Bd. 183, pag. 75. 5) GRODDEK, Ann., Bd. 138, pag. 83. 6) COUNCLER, J. pr. [3] 18, pag. 399. 7) MICHAELIS u. BECKER, Ber. 13, pag. 58. 8) FRANKLAND, Proc. Roy. Soc. 25, pag. 165. 9) REINITZER, M. 1880, pag, 792. 10) JONES u. TAYLOR, Ch. Soc. J. 1881, pag. 213. 11) DUMAS, POGG. 57, pag. 604. 12) WARINGTON, Jahresber. 7, pag. 892. 13) BOLLEY, Ann. 68, pag. 122. 14) BECHI, Ber. 1878, pag. 1190. 15) KENNGOTT, Wien. Akad. Ber. 12, pag. 26. 16) MILLER, POGG. 23, pag. 558. 17) BRANDES u. FIRNHABER, Arch. Pharm. 7, pag. 50. 18) DITTE, Compt. rend. 85, pag. 1069. 19) SCHAFFGOTSCH, POGG. 107, pag. 427. 20) EBELMEN u. BOUQUET, J. pr. 38, pag. 221.

Zusammensetzung der schwarzen Krystalle durch die Formel $B_{12}Al$ und diejenige der rothgelben Krystalle durch die Formel $B_{48}Al_3C_2$ dargestellt werden könne.

Die schwarzen Krystalle werden reichlicher gewonnen, wenn man ein Gemenge von Borfluorkalium mit Aluminium und einem aus gleichen Theilen Chlorkalium und Chlornatrium bestehenden Flussmittel zusammenschmilzt und die Masse später mit Salzsäure auszieht.

Die schwarzen Krystalle sind fast so hart wie Diamant, gehören nach WÖHLER und DEVILLE dem quadratischen System, nach v. GRODDEK (3) aber dem monoklinen System an und enthalten nach den erst genannten Chemikern 97·6 ‰ Bor und 2·4 ‰ Kohlenstoff, nach HAMPE aber keinen Kohlenstoff, sondern 17 ‰ Aluminium. Die rothgelben Krystalle, deren Härte zwischen derjenigen des Corunds und des Diamants liegt, gehören zum quadratischen System nnd enthalten nach WÖHLER und DEVILLE 89·1 ‰ B, 4·2 ‰ C und 6·7 ‰ Al; HAMPE fand jedoch bei verschiedenen Darstellungen die der oben angegebenen Formel entsprechende Zusammensetzung: 82·81 ‰ B, 3·76 ‰ C und 13·15 ‰ Al.

Zur Gewinnung des amorphen Bors wird nach WÖHLER und DEVILLE (3) ein Gemenge aus 100 Grm. wasserfreier Borsäure mit 160 Grm. Natrium in einen stark glühenden eisernen Tiegel eingetragen und mit 50 Grm. ausgeglühtem Kochsalz überdeckt. Nach erfolgter Reaction wird die durchgerührte Schmelze noch heiss in Wasser gegossen, welchem man Salzsäure beifügt. Das Bor scheidet sich als braunes Pulver ab, während sich die Schlacke löst.

Das amorphe Bor oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt mit lebhaftem Funkensprühen, dabei verflüchtigt sich aber nur ein Theil des entstandenen Bortrioxyd, während der Rest das noch unverbrannte Bor mit einer glasigen Schicht überzieht und vor der Oxydation schützt. Beim Verbrennen im Sauerstoff werden von 1 Grm. Bor 14420 cal. erzeugt. Mit Salpeter geschmolzen bewirkt amorphes Bor kräftiges Verpuffen, beim Schmelzen mit Alkalien oder Potasche wird in ruhigerer Weise ein Alkaliborat gebildet. Alkalische Laugen lösen das amorphe Bor nicht.

Salpetersäure und conc. Schwefelsäure oxydiren das Bor besonders leicht in der Wärme zu Borsäure. Die Angabe von BERZELIUS, dass Bor in Wasser etwas löslich sei, ist auf die Gegenwart eines festen Borwasserstoffs (s. d.) zurückzuführen.

Mit Chlor, Brom, Schwefel, mit verschiednen Metallen, ganz besonders auch mit Stickstoff geht das amorphe Bor direkt Verbindungen ein und vermag sogar die genannten Elemente aus manchen ihrer Verbindungen abzuscheiden.

Das Bor tritt meist als dreiwerthiges Element auf, doch sind neuerdings einige Verbindungen bekannt geworden, in welchen es als fünfwerthig anzusehen ist. So stellte COUNCLER (6) ein Boroxychlorid $BOCl_3$ dar, nach MICHAELIS und BECKER (7) ist die Existenz einer Verbindung $BCl_4(C_6H_5)$ wahrscheinlich und FRANKLAND (8) brachte Gründe für diejenige eines Körpers von der Zusammensetzung $B_2(C_2H_5)(OC_2H_5)_5$.

Borwasserstoff. Erst in neuester Zeit wurden Verbindungen des Bors mit Wasserstoff beobachtet. REINITZER (9) fand, dass der beim Auswaschen des durch Einwirkung von Kalium auf Borsäure oder Borfluorkalium erhaltenen Bors nach Entfernung der Kalisalze in Lösung gehende und dieselbe dunkelgelb färbende Körper nicht, wie BERZELIUS annahm, eine löslich allotropische Modification des Bors ist, sondern eine Verbindung des Bors mit Wasserstoff. Durch Zusatz von Chlorcalcium

zu der eingedampften Flüssigkeit schied sich ein grünlichbrauner Schlamm aus, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure in ein grünlichschwarzes Pulver überging. Beim Erwärmen in einer Glasröhre erglühte dasselbe und entliess dabei ein entzündbares, mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas. Die nicht rein zu erhaltende Substanz ergab einen Gehalt von 2·67 § Wasserstoff.

Einen gasförmigen Borwasserstoff erhielten JONES u. TAYLOR (10) durch Zersetzung des Bormagnesiums durch Salzsäure. Das Bormagnesium lässt sich durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit überschüssigem Magnesiumpulver oder durch Erhitzen von amorphem Bor mit dem 3fachen Gewicht an Magnesiumpulver im Wasserstoffstrom oder gut verschlossenen Tiegel darstellen, wird aber auch beim Ueberleiten von Borchloriddampf über erhitztes Magnesium erhalten. Der aus Bormagnesium und conc. Salzsäure entweichende Borwasserstoff enthält viel freien Wasserstoff und kann über Wasser oder Quecksilber aufgefangen werden. Das Gas ist farblos und besitzt einen sehr unangenehmen Geruch, welcher sich auch dem Wasser mittheilt, das mit dem Gase in Berührung war. An der Luft entzündet, brennt das Gas mit glänzender, grüner Flamme und scheidet dabei Borsäure als Verbrennungsprodukt ab. Auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanplatte setzt sich amorphes Bor ab, ebenso wenn das Gas eine glühende Röhre passirt. In Silbernitratlösung erzeugt das Gas einen Silber und Bor enthaltenden schwarzen Niederschlag, der schon von heissem Wasser unter Entwicklung von Borwasserstoff zersetzt wird. Mit Ammoniak scheint der Borwasserstoff eine Verbindung einzugehen, die aber noch nicht isolirt wurde. Die Analyse des rohen Borwasserstoffgases ergab Zahlen, welche die Formel BH_3 für die reine Verbindung wahrscheinlich machen.

Borsäure-Anhydrid, Bortrioxyd, B_2O_3, bildet sich direkt beim Verbrennen von Bor in Sauerstoff, doch wird es zweckmässiger durch starkes Glühen der Borsäure dargestellt, welche das Anhydrid als glasähnliche Masse hinterlässt. Dasselbe löst sich in Wasser unter starker Erhitzung zu Borsäure auf. Während letztere eine sehr schwache Säure ist und aus ihren Salzen durch die meisten Säuren abgeschieden wird, vermag das Borsäure-Anhydrid wegen seiner grösseren Feuerbeständigkeit aus vielen Salzen bei Glühhitze die Säuren auszutreiben. Chlornatrium, auch Natriumsulfat z. B. werden auf diese Weise leicht zersetzt. Die Oxyde der meisten Schwermetalle lösen sich in geschmolzenem Bortrioxyd, und es entstehen glasartige Massen, welche — je nach dem in ihnen enthaltenen Metall — verschieden gefärbt sind. Bei manchen derartigen Gläsern ist die Farbe so charakteristisch, dass man sie zur Erkennung des betreffenden Metalls in der qualitativen Analyse benutzt, indem man die zu prüfende Substanz mit Borsäure oder Borax vor dem Löthrohr zusammenschmilzt.

Das Bortrioxyd wird von Kohle nicht reducirt, wohl aber scheiden Alkalimetalle aus ihm amorphes Bor ab (30). Die Constitution des Bortrioxyd kann durch die Formel $\begin{matrix} OB \\ OB \end{matrix}\!\!>\!O$ ausgedrückt werden.

Borsäure, $B(OH)_3$. Mit dem Namen »Sassolin« bezeichnet der Mineraloge die krystallisirte Borsäure, welche sich in der Nähe der Fumarolen oder Suffionen Toscanas absetzt. Unter Fumarolen versteht man Wasserdämpfe, welche aus Erdspalten hervordringen, sich an der Erdoberfläche z. Th. verdichten und so die Bildung kleiner Bassins verursachen, deren Wasser durch den nachquellenden Dampf im Sieden erhalten wird. Der Borsäuregehalt des aus jenen Dämpfen

entstehenden Condensationswassers beträgt nur etwa $\frac{1}{10}$ %, kann aber bis 1 % vermehrt werden, wenn man die Dämpfe längere Zeit durch ein mit siedendem Wasser gefülltes Reservoir streichen lässt. Durch die Anwendung der von den Dämpfen selbst gelieferten Wärme gelingt es so, die Concentration der schwachen Lösung ohne sonstiges Heizmaterial vorzunehmen, so dass alljährlich über 1 Million Kilo Borsäure in den Handel gebracht werden können.

Am Monte Cerboli hat man die Erdspalten, aus welchen der borsäurehaltige Dampf strömt, mit Cysternen überbaut, in welche Wasser geleitet wird. Nachdem dasselbe sich hinlänglich gesättigt hat, wird es in terassenförmig aufgestellte, grosse, bleierne Verdampfpfannen gebracht, unter welche die heissen Dämpfe anderer Fumarolen geleitet werden. Die Lösung wird von den oberen Pfannen zeitweise in die unteren abgelassen. Statt einzelner Bleipfannen ist in neuerer Zeit auch eine 300 Fuss lange, schiefe Ebene aus wellenförmig gebogenen Bleiplatten in Anwendung gekommen. Die Borsäurelösung fliesst langsam über die durch Fumarolen erhitzte Fläche herab und wird, nachdem sie sich durch Decantation geklärt hat, in mit Blei ausgeschlagenen Bottichen zum Krystallisiren gebracht. Die auf solche Weise erhaltene rohe Borsäure enthält 74—84 % reine Borsäure, ausserdem Sulfate des Ammoniums und der Alkalimetalle etc.

Die Frage nach dem Ursprung der Borsäure in den Fumarolen ist noch nicht bestimmt beantwortet.

Nach DUMAS (11) soll ein Schwefelbor, nach WARINGTON (12) ein Stickstoffbor in der Tiefe der Erde durch den Wasserdampf zersetzt werden. BOLLEY (13) erklärte die Borsäurebildung durch die Wirkung von Salmiaklösung auf borsäurehaltige Mineralien, BECHI (14) und andere sind der Ansicht, dass Wasserdampf allein oder mit Kohlensäure aus borsäurehaltigen Mineralien die Borsäure frei zu machen vermöge.

Natürlich vorkommende borsaure Salze werden ebenfalls auf Borsäure und Borsäurepräparate verarbeitet. Der Borax (zweifach saures Natriumborat) wird schon seit den ältesten Zeiten unter dem Namen Tinkal aus Indien importirt. Boracit (borsaures Magnesium mit Chlormagnesium) und Boronatrocalcit (borsaures Natrium mit borsaurem Calcium) finden sich besonders in den Stassfurter Salzlagern, sowie in Californien und Nevada in vulkanischen, an heissen Salzquellen reichen Gegenden, wo ebenfalls die Gewinnung von Borax betrieben wird.

Zur Darstellung reiner Borsäure wird am besten der Borax des Handels in siedendem Wasser gelöst und durch Zusatz von soviel conc. Salzsäure zersetzt, dass die Flüssigkeit Lakmus kräftig röthet. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4B(OH)_3 + 2NaCl$. Beim Erkalten scheidet sich die Borsäure in Form farbloser Blättchen aus, welche durch Umkrystallisiren von fremden Salzen und durch Erhitzen in getrocknetem Zustande von anhängender Salzsäure befreit wird.

Die Borsäurekrystalle gehören nach KENNGOTT (15) zum monoklinen, nach MILLER (16) zum triklinen System. Sie lösen sich in dem 25·6fachen Gewicht Wasser von 15° und im 2·9fachen Gewicht siedenden Wassers; beim Erkalten krystallisirt also der grösste Theil der Säure aus. Die Löslichkeit bei anderen Temperaturen wurde von BRANDES und FIRNHABER (17) und von DITTE (18) bestimmt.

Längere Zeit auf 100° erhitzt, geht die Borsäure unter Wasseraustritt in **Metaborsäure**, BO·OH (SCHAFFGOTSCH) (19), über.

Bei 160° entsteht eine von EBELMEN und BOUQUET (20) **Tetraborsäure**,

$H_2B_4O_7$ genannte, glasartige Verbindung, deren Natriumsalz der Borax bildet. Starkes Erhitzen bewirkt die Bildung von sogen. glasiger Borsäure, welche aus dem Anhydrid besteht.

Die Salze der Borsäuren werden auch Borate genannt. Die Orthoborate, $B(OM')_3$ sind sehr unbeständig, die Aether der Orthoborsäure aber stabil und gut bekannt. Boronatrocalcit, Borax und Borocalcit sind Derivate der Tetraborsäure. Nur die Borate der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich; alle Salze schmelzen leicht in der Glühhitze zu glasartigen Massen.

Mit Wasserdämpfen ist Borsäure flüchtig, wie schon ihre Gewinnung beweist; aus alkoholischer Lösung verflüchtigt sie sich noch leichter, da ein Borsäure-Aether entsteht.

Analytisches Verhalten der Borverbindungen.

Werden Borverbindungen mit etwas Natriumcarbonat am Platindraht in die BUNSEN'sche Gasflamme gebracht, so zeigt dieselbe im Spectralapparat ausser der Natriumlinie 4 helle, grüne bis blaugrüne Linien, die in fast gleichen Abständen von einander stehen. Auch das Funkenspectrum ist für Borverbindungen charakteristisch.

Wenn Borsäure oder ihre Verbindungen, die mit etwas Schwefelsäure versetzt sind, mit Alkohol gemischt auf Asbest gebracht werden, so zeigt die Flamme nach dem Anzünden des Alkohols eine schön gelbgrüne Farbe. Kupfersalze färben die Flamme ebenfalls grün und müssen daher vor der Prüfung durch Schwefelwasserstoff entfernt worden sein. Die Anwesenheit von Chlormetallen ist zu vermeiden, da entstehendes Chloräthyl grünen Flammensaum bewirkt und zu Verwechslung Anlass geben könnte.

Borsäurelösung, welche Lakmus röthet, färbt bei Zusatz von etwas Salzsäure gelbes Curcumapapier nach dem Trocknen roth. Borsaure Salze verhalten sich ebenso.

Chlorbaryumlösung fällt aus den Lösungen borsaurer Alkalien borsaures Baryum als weissen Niederschlag, der in Säuren und in Ammoniumsalzen löslich ist.

Silbernitrat erzeugt in concentrirten Lösungen der Borsäure oder ihrer löslichen Salze einen weissen oder gelblichweissen Niederschlag von borsaurem Silber. Aus verdünnten Borsäurelösungen entsteht nur ein rothbrauner Niederschlag von Silberoxyd.

Quantitativ wird die Borsäure sehr häufig indirekt, oder aus der Differenz bestimmt. Bei Gegenwart von freien Alkalien wird mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlormagnesium und Chlorammonium versetzt; dann dampft man zur Trockne, glüht, behandelt den, überschüssige Magnesia und borsaures Magnesium enthaltenden Rückstand mit siedendem Wasser, glüht, wiegt, löst das Produkt in Salzsäure, bestimmt den Magnesiumgehalt und erfährt so aus der Differenz die Menge der Borsäure. — Auch als Borfluorkalium lässt sich das Bor bestimmen, doch dürfen nur Alkalimetalle sonst noch zugegen sein. Bei Bestimmung der Borsäure ist stets zu beachten, dass sie mit Wasser- oder Alkoholdämpfen flüchtig ist und daher nur alkalische Borsäurelösungen abgedampft werden dürfen.

HEUMANN.

Brom*), Br = 80. BALARD entdeckte das Brom (1) im Jahre 1826 in der Mutterlauge des Meerwassers und gab dem neuen Element seines unangenehmen

*) 1) GMELIN-KRAUT's Handbuch. 2) JOSS, J. pr. 1, pag. 129. 3) A. W. HOFMANN's Entwickl. der chem. Industrie 1, pag. 107. 4) FRANK, ROB. MÜLLER u. RÖCKEL, Ch. Ind. 1879,

Geruches wegen den Namen Brom von βρῶμος, Gestank. Zwar war dieser Körper schon vor BALARD von JOSS und LIEBIG (2) beobachtet, aber nicht als ein besonderes Element erkannt worden. LIEBIG hielt es für das allerdings ähnliche Chlorjod JCl.

Das Brom besitzt so grosse Verwandtschaft zu Wasserstoff und zu Metallen, dass es in freiem Zustand in der Natur nicht vorkommen kann; sehr verbreitet findet es sich aber in Verbindung mit Metallen. Das Meerwasser enthält Brommagnesium uud Bromnatrium, und dieselben Salze sind in sehr vielen Mineralwassern, insbesondere demjenigen von Kreuznach, in den Abraumsalzen Stassfurts und vielen anderen Steinsalzlagern und im Chilisalpeter enthalten. Auch als Bromsilber findet sich das Brom in Mexiko und Chile.

Zur technischen Gewinnung des Broms dient hauptsächlich die Mutterlauge des eingedampften Meer- oder Mineralwassers oder die Carnallitmutterlauge, welche bei Verarbeitung der Stassfurter Salze erhalten wird (3). Nachdem ein grosser Theil des Chlornatriums, Chlormagnesiums etc. durch Krystallisation und Abkühlung entfernt ist, erwärmt man die Mutterlauge in Bleiretorten (oder retortenartigen Gefässen aus Sandstein) mit Braunstein und Salzsäure oder Schwefelsäure, so lange noch rothbraune Bromdämpfe übergehen, welche in einer mit Wasser gekühlten Vorlage condensirt werden. Treibt man den Process nicht zu weit, so enthält das übergehende Brom nur geringe Mengen von Chlor, da das aus den Chloriden gleichzeitig abgeschiedene Chlor die vorhandenen Bromide zersetzt und Brom frei macht. Auch continuirlich arbeitende Apparate, bei welchen die frische Salzlauge den Chlor- und Bromdämpfen entgegenfliesst, wurden patentirt (4).

Es ist schwierig, das Brom ganz chlorfrei zu erhalten. Im Kleinen gelingt die Arbeit nach STAS (5) durch Auflösen des rohen Broms in Barytwasser, Verdampfen der Flüssigkeit und Ueberführen des aus Brombaryum und bromsaurem Baryum bestehenden Rückstandes durch Glühen in Brombaryum, welches von beigemengtem Chlorbaryum durch Extraction mit Alkohol getrennt wird. Letzterer löst nur Brombaryum. Aus diesem gewinnt man das reine Brom durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure. Auch durch öfteres Destilliren des rohen Broms über gepulvertem Bromkalium soll das Chlor zurückgehalten werden (6).

Das Brom gehört mit Chlor, Jod und Fluor zu den Haloiden oder Salzbildern, d. h. es vermag direkt mit Metallen vereinigt Salze zu bilden.

Hinsichtlich seiner Reactionsfähigkeit und sonstiger Eigenschaften ist das Brom zwischen Chlor und Jod einzureihen.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet das Brom eine dunkelbraunrothe, in dicken Schichten fast schwarze Flüssigkeit, welche immer von rothbraunen Dämpfen überlagert ist. Der Geruch des Broms ist chlorähnlich reizend und erstickend; es ätzt die Haut und sein Dampf greift die Schleimhäute äusserst heftig an. Das spec. Gew. des Broms ist bei 0°: 3·1872 (PIERRE), bei 15°: 2·97 bis 2·99 [BALARD

pag. 42. 5) STAS, Ann. Suppl. 4, pag. 197. 6) ADRIAN, J. pharm. [4] 11, pag. 20. 7) BALARD, Ann. chim. phys. 32, pag. 337; J. pr. 4, pag. 165. 8) LÖWIG, Das Brom u. seine chem. Verhältnisse; Heidelberg 1829. 9) PHILIPP, Ber. 12, pag. 1424. 10) BAUMHAUER, Ber. 4, pag. 927. 11) LANDOLT, Ann. 116, pag. 177. 12) V. MEYER u. ZÜBLIN, Ber. 13, pag. 405. 13) MOSER, POGG. 160, pag. 177. 14) SLESSOR, Tabelle u. Löslichkeit; Ch. Centralbl. 1858, pag. 491. 15) WAGNER, DINGL. 218, pag. 251, 329. 16) HEUMANN, Ber. 1876, pag. 1577. 17) KNOP, Ch. Centr. 1870, pag. 132. 18) KÄMMERER, J. pr. 85, pag. 452.

(7) und LÖWIG (8)]. Es erstarrt nach neuerer Beobachtung PHILIPP's (9) bei $-7\cdot3°$, nach LIEBIG bei $-25°$, nach BAUMHAUER (10) bei $-24\cdot5°$ zu einer rothbraunen, krystallinischen Masse.

Nach STAS siedet das Brom unter 0·7597 Meter Druck bei 63°, ANDREWS und LANDOLT (11) fanden den Siedepunkt unter 0·760 Meter Druck bei 58·0 resp. 58·6°. Die Dampfdichte des Broms ist zu 5·54 (statt 5·5248) gefunden worden, bei Gelbgluth (circa 1570°) betrug sie nach V. MEYER (12) und ZÜBLIN nur $\frac{2}{3}$ der theoretischen. Das Molekulargewicht ist $Br_2 = 160$. Das Absorptionsspectrum des Bromdampfes zeigt in einem mit mehreren Prismen versehenen Spectralapparat eine grosse Anzahl feiner, schwarzer Linien in Orange, Gelbgrün, Grünblau und Blau; in kleineren Apparaten erscheint nur das Blau gleichmässig verdunkelt. Bei hoher Temperatur wird die Intensität der meisten Absorptionslinien vermehrt und auch der Bromdampf sowie das flüssige Brom zeigen eine weit dunklere Farbe in der Wärme, als bei niederer Temperatur (13). Nach SCHÖNBEIN besitzt das Brom bei $-50°$ eine hellrothgelbe Farbe. Das Spectrum, welches der elektrische Funken beim Durchschlagen durch Bromdampf zeigt, besteht aus vielen grünen und blauen Linien, welche aber mit dem Absorptionsspectrum durchaus nicht coincidiren.

Die spec. Wärme des flüssigen Broms ist nach REGNAULT zwischen 48·4° und 10° gleich 0·11094; nach ANDREWS zwischen 45° und 11° gleich 0·1071. Das Brom ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, concentrirter Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure, sowie in concentrirter Alkalibromidlösung. 1 Thl. Brom erfordert bei 15° 33·3 Theile Wasser zur Auflösung; diese wässrige Bromlösung, gewöhnlich »Bromwasser« genannt, besitzt eine rein gelbe bis orangegelbe Farbe und scheidet unter 4° rothe, octaedrische Krystalle von sogen. Bromhydrat $Br_2 \cdot 10H_2O$ aus, welches sich bis zu einer Temperatur von 15° in festem Zustand erhält.

Die Löslichkeit des Broms in Wasser ist bei höherer Temperatur geringer wie bei niederer (14), und schon beim Stehen an der Luft, besonders rasch beim Erwärmen tritt das Brom aus der Lösung aus. Unter der Einwirkung des Sonnenlichtes wird auch ein Theil des Wassers zersetzt und unter Bildung von Bromwasserstoff, welcher dem zurückbleibenden Wasser sauere Reaction ertheilt, Sauerstoff entwickelt: $H_2O + Br_2 = 2HBr + O$.

Die Lösungen des Broms in Aether oder Alkohol erleiden allmählich Zersetzung, indem Bromderivate entstehen. Aus der wässrigen Lösung wird das Brom durch Schütteln mit Aether, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in letztere Lösungsmittel überführt. Dass das Brom sich in concentrirter Bromwasserstoffsäure und Alkalibromidlösung reichlich auflöst, beruht vielleicht auf der Bildung besonderer Additionsprodukte, da solche Lösungen manche Reactionen zeigen, welche sich mit der Annahme, dass freies Brom in der Lösung sei, nicht erklären lassen.

Mit Wasserstoff vereinigt sich das Brom in der Kälte nicht, wohl aber beim Erhitzen; mit Phosphor zusammengebracht, findet von Entzündung u. Explosion begleitete Vereinigung statt. Auch mit Schwefel verbindet sich das Brom leicht. Während Kalium sich mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung und Explosion vereinigt, kann Natrium mit Brom auf 200° erhitzt werden, ohne dass Reaction stattfindet. Die Schwermetalle verbinden sich leicht mit Brom. Die entstehenden Bromide sind in Wasser löslich, ausgenommen Bromsilber, Kupferbromür und Quecksilberbromür (Bromblei ist schwer löslich),

und gleichen in ihren Eigenschaften den entsprechenden Chlorverbindungen in hohem Grade. Selbstverständlich können die Metallbromide auch aus Bromwasserstoff und dem betreffenden Metalloxyd, -hydroxyd oder -carbonat dargestellt werden, aber da nicht die Bromwasserstoffsäure, sondern das Brom der gewöhnlichere Handelsartikel ist, so geht man zur Darstellung von Bromiden gewöhnlich vom Brom aus. Oft wird zunächst aus Brom, Wasser und Eisenspähnen eine Lösung von Eisenbromürbromid, Fe_3Br_8, hergestellt, welche man hierauf mit Kaliumcarbonat, Natriumhydroxyd etc. fällt und so eine Lösung des Alkalibromids erhält.

Manche Wasserstoffverbindungen werden von Brom mit Leichtigkeit zersetzt; so scheidet es aus Schwefelwasserstoff Schwefel ab (der sich dann weiter mit Brom zu Bromschwefel verbindet), aus Ammoniak wird Stickstoff freigemacht. Auf manche organische Farbstoffe wie Lakmus, Indigo etc. wirkt das Brom bleichend, wenn auch schwächer wie Chlor; auch zerstört es üblen Geruch. Stärkemehl wird durch Brom gelb gefärbt. Bei Gegenwart von Wasser vermag das Brom ähnlich dem Chlor oxydirbare Körper zu oxydiren, wobei sich gleichzeitig Bromwasserstoff bildet.

Das Atomgewicht des Broms wurde von MARIGNAC und STAS aus der Zusammensetzung des Bromsilbers festgestellt; das Mittel war 79·95 ($O = 16$; $Ag = 107·93$). Nach MEYER und SEUBERT ist es 79·76. In den meisten seiner Verbindungen tritt das Brom monovalent auf, in seinen Sauerstoffverbindungen kann es auch als drei-, fünf- und sogar siebenwerthig aufgefasst werden.

Die Verwendung des Broms (15) hat erst in neuerer Zeit einige Ausdehnung gewonnen. Manche seiner Verbindungen sind officinell, andere werden in der Photographie benutzt und das Brom selbst dient zur Herstellung einiger rosenrother Theerfarbstoffe, der sog. Eosine, deren Grundsubstanz erst durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Brom oder Jod die prachtvolle rothe Farbe erhält. In der analytischen Chemie bedient man sich häufig des Broms an Stelle des unbequem zu handhabenden Chlors. Auch die wässrige Lösung des Broms, das Bromwasser, ist ein sehr geschätztes Oxydationsmittel. — Die Production des Broms ist keine sehr grosse. Im Jahre 1873 sollen in den Vereinigten Staaten Amerikas 88·000 Kilo, in Stassfurt 20·000 Kilo und in England und Frankreich zusammen etwa ebensoviel Brom producirt worden sein.

Die Erkennung des Broms in freiem Zustande bietet keine Schwierigkeit. Sein Geruch, die braunrothe Farbe des Dampfes und die Bildung einer braungelben wässrigen Lösung erlauben, es von Salpetrigsäure-Anhydrid, Stickstoffdioxyd, Chromylchlorid etc. zu unterscheiden. In Verbindung mit Wasserstoff oder mit Metallen lässt sich das Brom besonders leicht daran erkennen, dass diese Körper mit Chlorgas oder mit Braunstein u. Schwefelsäure zusammengebracht rothbraune Bromdämpfe entwickeln. Chlorwasser zersetzt die Metallbromide ebenfalls unter Bildung einer braungelben Bromlösung. Um sehr kleine Mengen eines löslichen Bromids zu erkennen, fügt man zu der Lösung ein wenig Chlorwasser, dann einige Tropfen Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und schüttelt, wobei das frei gewordene Brom sich in diesen im Wasser untersinkenden Flüssigkeiten löst und denselben eine gelbe Farbe ertheilt. Ein Ueberschuss an Chlor ist zu vermeiden, da er die Färbung in Folge der Bildung von Chlorbrom wieder aufhebt.

Enthält eine Flüssigkeit auch Jodwasserstoff oder ein Jodmetall gelöst, so wird bei Ausführung dieser Prüfung durch das Chlorwasser zunächst Jod abgeschieden,

welches sich im Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit violettrother Farbe löst. Wird dann vorsichtig noch mehr Chlorwasser zugefügt, so verschwindet die rothe Farbe, und wenn ein Bromid zugegen war, färbt sich nun das Lösungsmittel braungelb. Bei Anwesenheit von Jod ist es indess bequemer, zunächst das Jod zu entfernen, was durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und etwas Kaliumnitritlösung oder durch Zufügen einiger Tropfen einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure (Bleikammerkrystalle) in concentrirter Schwefelsäure (durch Einleiten von Salpetrigsäuregas in conc. Schwefelsäure darstellbar) geschieht. Das freigewordene Jod wird durch wiederholtes Schütteln mit Schwefelkohlenstoff ententfernt und die nunmehr entfärbte und jodfreie Flüssigkeit mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff direkt auf Brom geprüft.

Bromide geben mit concentrirter Schwefelsäure übergossen weisse Dämpfe von Bromwasserstoff mit gelbem Bromdampf untermischt, welche in Folge der Zersetzung von etwas Bromwasserstoff durch die Schwefelsäure, der Gleichung $2HBr + H_2SO_4 = 2Br + SO_2 + 2H_2O$ entsprechend, auftreten. Salpetersaures Silber giebt mit den Lösungen von Bromwasserstoff oder Brommetallen einen dem Chlorsilber ähnlichen, käsigen, aber etwas gelblicher gefärbten Niederschlag, welcher von verdünnter Salpetersäure nicht, von Ammoniakflüssigkeit schwierig gelöst wird (Chlorsilber ist sehr leicht löslich in Ammoniak).

Die quantitative Bestimmung des Broms wird gewöhnlich den Clorbestimmungen analog ausgeführt. Freies Brom kann durch eine titrirte Lösung von arsenigsaurem Natrium bestimmt werden, da es letzteres zu arsensaurem Salz oxydirt; auch durch Zusatz von überschüssigem Jodkalium und Titrirung des ausgeschiedenen Jods mit unterschwefligsaurem Natrium ist das freie Brom zu bestimmen, wobei 1 Atom Brom genau 1 Atom Jod in Freiheit setzt. Aus löslichen Bromiden und aus Bromwasserstoff fällt Silbernitrit alles Brom als Bromsilber, welches gewaschen, getrocknet, schwach geglüht und gewogen wird. Aus unlöslichen Bromiden ist zunächst das Brom durch Kochen der Substanz mit chlorfreier Natronlauge oder Schmelzen mit Natriumcarbonat in lösliches Bromnatrium überzuführen.

Bromsaure und überbromsaure Salze sind zuvor durch Reductionsmittel, wie z. B. schweflige Säure, in Bromide zu überführen, worauf deren Bromgehalt bestimmt wird.

Handelt es sich darum, das Brom neben gleichzeitig anwesendem Chlor zu bestimmen und dieser Fall kommt am häufigsten vor, so sucht man zunächst, im Falle viel Chlor neben wenig Brom vorhanden ist, die Chlormenge zu verringern, was durch Eindampfen mit Natriumcarbonat und Extrahiren mit heissem Alkohol zu bewerkstelligen ist. Der Alkohol löst alles Bromid, aber nur einen kleineren Theil des Chlornatriums. Die wässrige Lösung der gemischten Haloidsalze wird dann durch Silbernitrat ausgefällt, der Niederschlag gewaschen, geschmolzen, gewogen und dann in einer von Chlorgas durchströmten Glasröhre geschmolzen. Das Bromsilber wird hierdurch ebenfalls in Chlorsilber überführt und aus dem Gewichtverlust, welcher in Folge des Ersatzes von 80 Gewichtsthln. Brom durch 35·46 Thle. Chlor eintritt, lässt sich die vorhanden gewesene Brommenge berechnen, indem die Gewichtsabnahme mit 4·2202 multiplicirt gleich der Menge des zersetzten Bromsilbers ist.

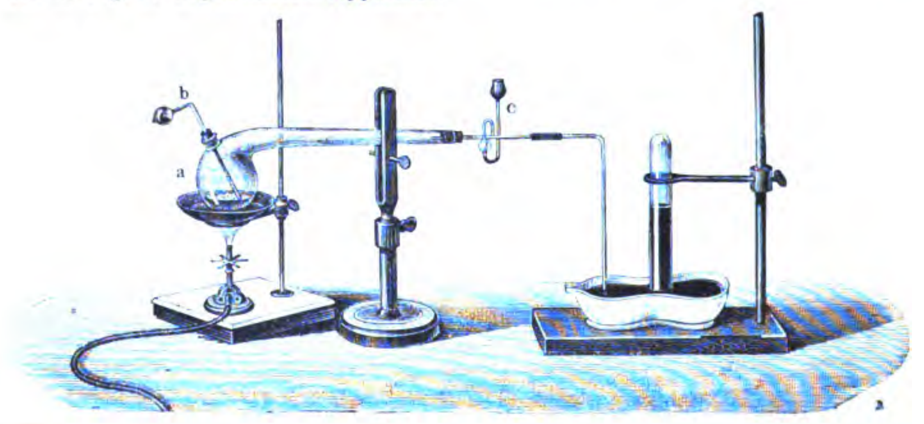
Das Chlor ergiebt sich schliesslich aus der Differenz zwischen dem Gewicht des gemischten Haloidsilbers und demjenigen des Bromsilbers. Wie bei allen indirecten Methoden giebt dieses Verfahren keine zuverlässigen Resultate, sobald das eine Haloid bedeutend vorherrscht.

Bromwasserstoff, HBr.

Dieses dem Chlorwasserstoff ähnliche Gas bildet sich ohne Explosion, wenn ein Gemenge von Wasserstoff und Bromdampf stark erhitzt oder mit einer Flamme berührt wird. Auch der elektrische Funken vermag die Vereinigung herbeizuführen. Beim Zusammentreffen von Brom mit wasserstoffhaltigen Substanzen, z. B. Schwefelwasserstoff oder Ammoniak, entsteht ebenfalls Bromwasserstoff, der im letzteren Fall mit Ammoniak sofort zu Bromammonium zusammentritt.

Zur Darstellung von Bromwasserstoffgas kann man das bei Chlorwasserstoff übliche Verfahren anwenden und der Gleichung: $NaBr + H_2SO_4 = HBr + NaHSO_4$ entsprechend, Bromnatrium mit mässig conc. Schwefelsäure (1 Vol. H_2O und 3 Vol. conc. Säure) übergiessen, und nachdem das erste Aufbrausen vorüber ist, durch gelindes Erwärmen einen regelmässigen Gasstrom erzielen. Doch wird dabei etwas Bromwasserstoff durch die Schwefelsäure zerlegt (s. oben) und das entweichende Bromwasserstoffgas enthält desshalb etwas Bromdampf. Lässt man das Gas durch eine 20 Centim. lange, mit feuchtem, amorphem Phosphor oder mit Bimsteinstücken, welche mit conc. Bromwasserstoffsäure getränkt sind, gefüllte Röhre gehen, so wird der Bromdampf und die entstandene schweflige Säure zurückgehalten. — Wird die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt (z. B. 100 Grm. KBr, 100 Grm. PO_4H_3 und 300 Grm. H_2O), so ist das entweichende Gas frei von Bromdampf, da Phosphorsäure von Bromwasserstoff nicht reducirt wird.

Auch mit rothem Phosphor (1 Thl.) und einer Auflösung von (12 Thln.) Brom in concentrirter Bromkaliumlösung (7·5 Thle.) kann Bromwasserstoffgas erhalten werden und zwar in ganz reinem Zustand. Man bedient sich hierzu des in Fig. 57 abgebildeten Apparates.



(Ch. 57.)

In die Retorte a wird der rothe Phosphor gebracht, die Bromlösung befindet sich in der Kugel b. In den Hals der Retorte legt man feuchten, rothen Phosphor, welcher das Entweichen von Bromdämpfen verhindern soll und fügt dann eine mit wenig Quecksilber abgesperrte Sicherheitsröhre c an, deren Zweck ist, das Zurücksteigen des Quecksilbers der Wanne zu verhindern. Durch Umlegen der Kugelröhre lässt man etwas Bromlösung auf den Phosphor fliessen und erwärmt. Wenn die Luft ausgetrieben ist, wird das Gas über Quecksilber aufgefangen. Wird die Gasentwicklung schwächer, lässt man von Neuem etwas Bromlösung in die Retorte fliessen.

Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, wie Salzsäure riechendes und an der feuchten Luft schwere, weisse Nebel von wässriger Säure bildendes Gas. Nach FARADAY verdichtet es sich bei —73° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten z. Thl. erstarrt. Wasser absorbirt das Gas unter bedeutender

Wärmeentwickelung und mit grösster Heftigkeit, so dass beim Einleiten des Bromwasserstoffgases in Wasser besondere, das Zurücksteigen der Flüssigkeit verhütende Vorrichtungen angebracht werden müssen. Bei der Bildung des Bromwasserstoffgases tritt 1 Vol. Bromdampf mit 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Bromwasserstoffgas (also ohne Verdichtung) zusammen. Das spec. Gew. des Gases ist 2·79703, 1 Liter wiegt bei 0° u. 760 Millim. Druck 3·6167 Grm.

Die wässrige Lösung des Bromwasserstoffgases, die gewöhnlich wässrige Bromwasserstoffsäure genannt, kann selbstverständlich durch Einleiten des Gases in kaltes Wasser dargestellt werden, zweckmässiger ist es aber, 1 Thl. rothen Phosphor mit 15 Thln. Wasser und dann langsam mit 10 Thln. Brom zu versetzen und aus der mit Vorlage versehenen Retorte, die wässrige Säure abzudestilliren. Auch aus Bromkalium (1 Thl.), conc. Schwefelsäure ($\frac{3}{4}$ Thle.) und Wasser (10 Thle.) kann durch Destillation wässrige Bromwasserstoffsäure erhalten werden. Ebenso wird die Säure erhalten, wenn man Schwefelwasserstoffgas zu mit Wasser übergossenem Brom leitet und dann destillirt (16). Wird eine verdünnte Säure destillirt, so geht zuerst soviel Wasser mit sehr wenig Bromwasserstoff über, bis die Säure 47·8 ¢ enthält, dann destillirt die Säure von solcher Concentration unverändert in die Vorlage. Concentrirtere Säure kann durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in der Kälte dargestellt werden, beim Destilliren entweicht aber zunächst soviel Gas, bis obige Concentration der unverändert destillirenden Säure erreicht ist, deren Siedepunkt bei 126° liegt.

Die wässrige Bromwasserstoffsäure ist farblos und raucht an der Luft, wenn sie concentrirt ist. Die stärkste Säure entspricht der Zusammensetzung $HBr + H_2O$; sie enthält 82·02 ¢ HBr und besitzt das spec. Gewicht 1·78. (Tabelle über die Concentration der Säuren und deren spec. Gew. s. Topsoë, Ber. 1870, pag. 464.)

Die Bromwasserstoffsäure reagirt auf Lakmus stark sauer und zeigt die Reactionen der löslichen Metallbromide. Viele Metalloxyde, -Hydroxyde oder -Carbonate werden von ihr zu Bromiden gelöst und auch manche von Chlorwasserstoff ungelösten Metalle zersetzen Bromwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung eines Bromids; auch vermag ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure mit Salpetersäure ähnlich dem Königswasser Gold und Platin zu lösen.

Unterbromige Säure, BrOH,

ist ebensowenig wie Bromsäure oder Ueberbromsäure im isolirten Zustand bekannt. Salze der unterbromigen Säure, sog. Hypobromite, entstehen beim Auflösen von Brom in verdünnten Alkalilaugen, doch enthält die farblose Flüssigkeit ausser dem Hypobromit auch Brommetall gelöst: $2NaOH + 2Br = NaBr + NaOBr + H_2O$. Die leichte Zersetzbarkeit des Hypobromits erlaubt jedoch nicht, es aus diesem Gemenge zu isoliren, dessen Lösung, analog der Auflösung des Chlors in Alkalilauge, bleichende Eigenschaft besitzt. Bei Zusatz einer verdünnten Säure zu solcher alkalischer Bromlösung färbt sich dieselbe gelb durch freigewordenes Brom; unterbromige Säure tritt dagegen neben Brom nur auf, wenn Kohlensäure die Zersetzung bewirkt.

Reiner lässt sich die unterbromige Säure durch Digestion von Bromwasser mit Quecksilberoxyd gewinnen, wobei nach der Gleichung: $4Br + 2HgO + H_2O = 2HOBr + Hg_2OBr_2$ unterbromige Säure und unlösliches Quecksilberoxybromid entsteht. Da sich ein Theil der unterbromigen Säure mit Quecksilberoxyd zu einem löslichen Salz verbindet, so muss zur Isolirung der freien Säure

die gelbliche Flüssigkeit im Vacuum destillirt werden. Steigt dabei die Temperatur über 60°, so zersetzt sich die Säure zu Brom und Bromsäure. Die concentrirteste Lösung der unterbromigen Säure, welche dargestellt wurde, besass strohgelbe Farbe und zersetzte sich schon bei 30°.

Bis jetzt hat weder die unterbromige Säure, noch eines ihrer Salze technische Verwendung gefunden; zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs in Harnstoff oder ähnlichen Verbindungen wendet man im KNOP'schen Azotometer (17) eine alkalische Bromlösung an, wobei der Gleichung: $CO(NH_2)_2 + 3HOBr = 3HBr + N_2 + 2H_2O + CO_2$ entsprechend, aller Stickstoff in Freiheit gesetzt wird und gemessen werden kann.

Bromsäure, BrO_3H.

Brom löst sich in concentrirten Alkalilaugen unter Entfärbung leicht auf, aber neben Brommetall entsteht bromsaures Salz, während in verdünnten Laugen ein Salz der unterbromigen Säure gebildet wird. Der Vorgang lässt sich durch die Gleichung: $6Br + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$ darstellen. Wegen der Schwerlöslichkeit des bromsauren Kaliums oder Baryums kann bei Anwendung von Kalilauge oder Baryumhydroxyd das Bromat leicht rein erhalten werden, da es sich als Krystallpulver abscheidet, während Bromkalium resp. Brombaryum in der Lösung bleiben. Durch Krystallisation aus kochend gesättigter Lösung ist das Bromat vollends zu reinigen.

Zur Darstellung einer wässrigen Bromsäurelösung wird bromsaures Baryum mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei indess eine etwas Schwefelsäure enthaltende Lösung hinterbleibt. Nach KÄMMERER (18) empfiehlt es sich, das durch Wechselzersetzung von bromsaurem Kalium mit Silbernitrat darstellbare, schwer lösliche bromsaure Silber mit Wasser und soviel Brom zu digeriren, dass sich die Flüssigkeit gelb zu färben beginnt.

Die auf die angegebene Weise zu erhaltende, farb- und geruchlose Bromsäurelösung kann im Vacuum bis zu einem Gehalt an 50·59 % Bromsäure, welche der Formel $BrO_3H + 7H_2O$ entspricht, concentrirt werden.

Diese Säure zerfällt beim Erhitzen in Brom, Sauerstoff und Wasser und wirkt auf oxydirbare Körper kräftig ein. Aus Schwefelwasserstoff scheidet sie Schwefel ab, Alkohol wird zu Essigsäure oxydirt, schweflige Säure zu Schwefelsäure. Das Anhydrid der Bromsäure ist nicht bekannt.

Die Bromsäure ist eine einbasische Säure und bildet daher nur eine Reihe von Salzen. Die löslichen Salze können aus freier Bromsäure und dem betreffenden Hydroxyd oder Carbonat dargestellt werden (Kalium- und Baryumbromat direct aus Brom und den Hydroxyden), das schwer lösliche Bleisalz und Quecksilberoxydulsalz auch durch Fällung einer Lösung von Kaliumbromat durch die Nitrate jener Metalle. Nach KÄMMERER bildet sich bromsaures Kalium auch beim Schmelzen von Bromkalium mit chlorsaurem Kalium, sowie bei Zusatz von Brom zu einer mit Chlor bis zum Beginn des Aufbrausens gesättigten concentrirten Kaliumcarbonatlösung.

Zur Erkennung der bromsauren Salze dient deren Eigenschaft, beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung in Brommetalle überzugehen; auch die Reduction der Bromatlösung durch schweflige Säure und nachherige Nachweisung der Gegenwart eines Metallbromids ist ein sicheres Erkennungsmittel.

Die quantitative Bestimmung der Bromate erfolgt in der zuletzt erwähnten Weise, wobei das Brom des entstandenen Bromids auf gewöhnliche Weise bestimmt wird.

Ueberbromsäure, BrO_4H.

Diese Säure soll nach KÄMMERER aus Ueberchlorsäure und Brom erhalten werden können. P. MUIR und MAC IVON bestritten diese Angabe.

Arsenbromür,*) $AsBr_3$. Bildet sich, wenn gepulvertes Arsen mit Brom zusammengebracht wird. Ist das Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst gewesen, so erhält man beim Eindampfen die Verbindung in farblosen Krystallen Destillirbar. Schmp. 20—25°. Siedep. 220°. Wird durch Wasser zersetzt.

Bortribromid,**) BBr_3. Aus amorphem Bor und Brom oder aus Borsäure, Kohle und Bromdampf bei Glühhitze darstellbar. Farblose, dicke Flüssigkeit. Siedep. 90°. Raucht an der Luft, mit deren Wassergehalt die Verbindung Borsäure und Bromwasserstoff erzeugt. HEUMANN.

Brot.***) Das Brot besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Mehl und Wasser, welches in Teigform durch in der Masse sich entwickelnde Kohlensäure schwammartig aufgetrieben und durch Erhitzen in consistente Form gebracht worden ist. Es ist der Zweck der Bereitung des Brotes, die Bestandtheile des Mehles chemisch und physikalisch derart zu behandeln, dass sie zwischen den Zähnen leicht zerkleinert und von den die Verdauung befördernden Flüssigkeiten, also Speichel und Magensaft, leicht durchdrungen und in Angriff genommen werden können.

Die Bestandtheile des Mehles sind verschieden je nach der Getreideart, aus welcher dasselbe bereitet, so wie auch nach der Art und Weise, wie es durch den Mahlprocess hergestellt worden ist. Die folgende Zusammenstellung giebt die durchschnittliche Zusammensetzung verschiedener Mehlsorten nach KÖNIG (1):

---

*) NICKLÈS, Ch. Centr. 1859, pag. 688. SERULLAS, SCHWEIG. J. 55, pag. 345. WALLACE, J. pr. 78, pag. 119.

**) POGGIALE, Ann. 60, pag. 191. WÖHLER u. DEVILLE, Ann. 105, pag. 73.

***) Handbücher, Monographien u. Zeitschriften: v. BIBRA, Die Getreidearten und das Brot, Nürnberg 1861. K. BIRNBAUM, Das Brotbacken, Braunschweig 1878. J. KÖNIG, Die menschl. Nahrungs- u. Genussmittel, Berlin 1879/80 u. 1882/83. RORET, Enciclopädie (Boulanger), Paris 1871. PAYEN, Prècis des substances alimentaires, Paris 1865. PARMENTIER, Art de la Boulangerie. ROLLET, Memoire sur la meunerie, la boulangerie etc., Paris 1847. HORSFORD, Report on Vienna Bread, Wassington 1875. MELNIKOFF, Fabrikation der Roggenbiscuits etc., Odessa 1878. Abhandlungen u. Citate: 1) KÖNIG, Die menschl. Nahrungs- u. Genussmittel, Berlin 1880, pag. 300 u. f. 2) K. BIRNBAUM, Das Brotbacken, Braunschweig 1878, pag. 103. 3) Ibid. 104. 4) LIEBIG, DINGL. Journ. 187, pag. 182 u. 346. 5) HORSFORD, Chem. News. 1861. II., pag. 174 u. DINGL. Journ. 212, pag. 438. 6) G. MEYER, Zeitschr. f. Biologie 1871 [7], pag. 1. 7) Siehe bei ODLING, DINGL. Journ. 155, pag. 148; OPPENHEIM, ibid. 160, pag. 457. F. HOFFMANN, ibid. 175, pag. 159; F. KNAPP, Vierteljahrsschr. f. öffentl. Ges.-Pflege 1878, pag. 288. 8) KUHLMANN, DINGL. Journ. 39, pag. 439; EULENBURG u. VOHL, ibid. 197, pag. 531. 9) Siehe BIRNBAUM, a. a. O. 157 u. f. 10) Ibid. 187. 11) Ibid. 204. 12) Ibid. 218 u. f. 13) HEEREN, DINGL. Journ. 131, pag. 276 u. 441. 14) RIVOT, Ann. chim. phys. [3] 47, pag. 50; DINGL. Journ. 143, pag. 380. 15) v. BIBRA, a. a. O. 16) v. FEHLING, DINGL. Journ. 131, pag. 283. 17) LAWES u. GILBERT, Chem. soc. 10, pag. 269; WAGN. Jahresber. 1857, pag. 254. 18) J. KÖNIG, a. a. O. 332. 19) BARRAL, Compt. rend. 56, pag. 1118, siehe auch BIRNBAUM, a. a. O. 254 u. 280. 20) BOLAS, DINGL. Journ. 209, pag. 399. 21) BIRNBAUM, a. a. O., pag. 256. 22) OPPEL, DINGL. Journ. 120, pag. 398. 23) GROUVEN, Vorträge über Agricult.-Chem., Köln 1859, auch BIRNBAUM, a. a. O. 264. 24) BRAND, WAGN. Jahresber. 1864, pag. 366. 25) THOMSON, v. BIBRA, a. a. O. 26) s. KÖNIG, a. a. O. 334. 27) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. [3] 36, pag. 490. 28) BIRNBAUM, DINGL. Journ. 233, pag. 322. 29) SCHIERSE, D. R. P. No. 8757. 30) F. W. FISCHER, D. R. P. No. 14893. Siehe auch »Bäcker- u. Conditor-Zeitung«.

	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Zucker	Gummi u. Dextrin	Stärke	Holzfaser	Asche
Feinstes Weizenmehl	14·86	8·91	1·11	2·32	6·03	65·93	0·33	0·51
Gröberes Weizenmehl	12·18	11·27	1·22	1·88	5·16	66.61	0·84	0·84
Roggenmehl . . .	14·24	10·97	1·95	3·88	7·13	58·73	1·62	1·48
Gerstenmehl . . .	14·83	10·89	1·23	3·10	6·48	62·27	0·47	0·63
Hafermehl	10·07	14·29	5·65	2·25	3·07	60·41	2·24	2·02
Maismehl	10·60	14·00	3·80	3·71	3·05	63·92		0·86

Zur Bereitung des Brotes wird vorwiegend Weizen- und Roggenmehl, seltener Gerstenmehl, Hafermehl und Maismehl verwendet. Je nach Feinheit des Mehles und der Natur der Lockerungsmittel erhält man verschiedene Brotsorten: aus Weizenmehl mit Hefe das Weissbrot, aus Roggenmehl mit Sauerteig das Schwarzbrot, doch werden auch gemischte Brotsorten hergestellt.

Als Lockerungsmittel, welche in erster Linie den Zweck haben, in dem Teig Kohlensäure zu entwickeln, die dann insbesondere bei dem nachfolgenden Erhitzungsprocess ein schwammartiges Aufblähen des Brotes veranlasst, werden vorwiegend Gährungsmittel zur Anwendung gebracht. Für das Schwarzbrot bedient man sich des Sauerteiges, d. i. ein in alkoholischer, milchsaurer, buttersaurer und essigsaurer Gährung begriffener Teig, der von einer vorhergehenden Operation der Brotbereitung aufgehoben worden ist. Derselbe versetzt, mit frischem Teig zusammengebracht, auch diesen in Gährung, Stärkemehl wird verzuckert, die dadurch gebildete Maltose mit dem schon vorhandenen Zucker zerfällt theilweise in Alkohol und Kohlensäure, welche in dem Teig zunächst noch gelöst bleiben, theilweise in Milchsäure, Essigsäure und Buttersäure, welche als Lösungsmittel für gewisse Proteinkörper dienen, durch welche dann die ganze Brotmasse gleichmässig durchdrungen wird. Dieselben Säuren wandeln auch einen Theil des Klebers des Mehles in eine lösliche Substanz um, welche die Eigenschaft besitzt, an der Luft sich rasch dunkel zu färben, woher es auch kommt, dass das mittelst Sauerteig hergestellte Brot immer eine dunkle Farbe besitzt. Je länger man den Sauerteig aufbewahrt, desto weiter schreitet die saure Gährung bezw. die Bildung der betreffenden Fermente vor und um so saurer und dunkler wird dann auch das damit bereitete Brot. Deshalb darf der Sauerteig nicht zu lange aufbewahrt werden, oder aber er wird, wenn lange Aufbewahrung nicht zu umgehen ist, von Zeit zu Zeit angefrischt, wobei man durch wiederholte Zuführung von zucker- und stickstoffhaltigen Stoffen das Ferment der Alkoholgährung zu erhalten, die Säure-Fermente dagegen zu unterdrücken strebt.

Für feinere und weisse Brotsorten bedient man sich der Hefe als Gährungsmittel. Während man früher allgemein dazu die Bierhefe verwendete, ist man des von dem Hopfenharz herrührenden bittern Geschmacks, sowie auch der trägen Wirkungsweise der neuerdings meist erzeugten Untergährungshefen wegen allgemein zu der Presshefe übergegangen. Die Anwendung der letzteren hat in Folge ihrer Haltbarkeit und leichterer Transportfähigkeit noch den Vorzug, dass man sie zu jeder Zeit und an jedem Ort leicht beziehen kann. Wird die Hefe dem Teig beigemengt, so vermehren sich die darin enthaltenen Fermentzellen und bewirken dementsprechend eine starke alkoholische Gährung, beziehungsweise die Entwickelung von Alkohol und Kohlensäure.

Da die Entwickelung der Hefezellen, die Bildung des Alkohols und der Kohlensäure etc. auf Kosten der Substanzen des Mehls vor sich gehen, wodurch

nach einem Versuch HEEREN's (2) ein Verlust an Trockensubstanz des Mehles von 1·53§ vor sich geht, hat man schon vor Jahren versucht, an Stelle der Gährung andere Lockerungsmittel in Anwendung zu bringen. Schon seit langer Zeit wird für gewisses Backwerk das Ammoniumsesquicarbonat (Hirschhornsalz) verwendet. HENRY (3) und später WHITING (3), LIEBIG (4) u. A. empfehlen zur Entwickelung der Kohlensäure im Brotteig einen Zusatz von Salzsäure und Natriumbicarbonat, in England benutzte man statt der Salzsäure Weinsäure oder Weinstein, auch kam statt des Natriumbicarbonates das Calciumcarbonat zur Anwendung. Bei Weitem wichtiger ist aber das von LIEBIG sehr empfohlene Backpulver von HORSFORD (5) geworden. Dasselbe besteht aus zwei Präparaten, dem Säurepulver (Gemisch von saurem Calcium- und Magnesiumphosphat) und dem Alkalipulver (Gemisch von Natriumbicarbonat und Chlorkalium), welche dem Teig zugleich mit dem Mehl aufs innigste beigeknetet werden. Dabei wirken dann theils in der Kälte, theils beim Erwärmen zuerst Chlorkalium und Natriumbicarbonat unter Bildung von Chlornatrium und Kaliumbicarbonat auf einander ein, während später durch die Wirkung der sauren alkalischen Erdphosphate auf Kaliumbicarbonat Kaliumphosphat und freie Kohlensäure entstehen. Indem man auf diese Weise neben dem Lockerungsmittel auch noch Nährsalze erzeugte, hoffte man, durch das HORSFORD'sche Backpulver auch den Nährwerth des Brotes zu erhöhen; es hat sich diese Hoffnung jedoch nach den bei VOIT in München durch G. MEYER (6) ausgeführten Versuchen nicht bewahrheitet. Endlich sei noch die Methode von DAUGLISH (7) erwähnt, nach welcher man die Kohlensäure in Form von kohlensäurehaltigem Wasser dem Teig beimischt, ein Verfahren, welches in mehreren Brotfabriken Englands, auch in Berlin und Paris durchgeführt ist. Man erzeugt dabei die Kohlensäure aus Calciumcarbonat und Salzsäure, leitet sie in besonderem Apparat unter Druck in das Wasser und vermischt dieses in geschlossenem Behälter vermittelst mechanischer Vorrichtungen und ebenfalls unter Druck aufs innigste mit dem Mehl.

Als Lockerungsmittel mit sehr verschiedener Wirkungsweise seien noch erwähnt: Weingeist, Potasche, Fett, Eiweiss zu Schnee geschlagen; für verdorbenes Mehl: Alaun, Kupfervitriol und Zinkvitriol, welch' letztere Salze jedoch in Folge ihrer giftigen Wirkung unbedingt zu verwerfen sind (8).

In operativer Beziehung zerfällt die Brotbäckerei in das Anmachen, Kneten, Gährenlassen und Formen des Teiges, sowie in das Erhitzen, beziehungsweise das eigentliche Backen desselben.

1. Anmachen, Kneten und Gährenlassen des Teiges. Dabei werden Mehl, Gährungsmittel, Wasser und event. Kochsalz mit einander durch Kneten derart auf's Innigste vermischt, dass man das Mehl dem in Wasser vertheilten Gährungsmittel (Hefe, Sauerteig) nach und nach unter jedesmaligem Durchkneten zusetzt. Nur auf diese Weise ist es möglich, dass das Wasser das Mehl vollkommen durchdringt und dass das Gährungsmittel in dem Teig ganz gleichmässig vertheilt und zu starker Entwicklung gebracht wird. Vor jedesmaligem Nachsetzen frischen Mehles lässt man den Teig an einem warmen Ort ruhig stehen, wobei in Folge der Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure durch das sich entwickelnde Hefeferment der Teig sich aufbläht. Die Zumischung des Mehles geschieht in 2—4 Portionen. Auf 100 Thle. Mehl kommen durchschnittlich 75 Thle. Wasser, ausserdem Lockerungsmittel und meist etwas Salz, die beiden letzteren jedoch nur in ganz geringen Mengen.

Während in den kleineren Bäckereien das Kneten des Teiges mittelst Handarbeit geschieht, ist man in grösseren Etablissements schon längst dazu übergegangen, diese beschwerliche Arbeit durch Knetmaschinen (9) zu ersetzen. Die meisten derselben sind von sehr einfacher Construction, sie bestehen entweder aus drehbaren Trommeln, in welchen sich feste Vorrichtungen zur Zertheilung der Materialien befinden, oder aus feststehenden Trommeln mit beweglichen Rühr- oder Mischvorrichtungen, die an der die Trommel durchziehenden horizontalen Welle befestigt sind. Auch Knetmaschinen, bei welchen Trommel und Rührwerk in entgegengesetzter Richtung beweglich sind, hat man construirt. Andere Knetapparate bestehen aus senkrecht stehenden cylindrischen oder nach unten schwach conisch verlaufenden Gehäusen, in welchen der Teig durch schraubenförmig an der rotirenden senkrechten Welle befestigte Messer durchgearbeitet und nach unten zu gewunden wird, woselbst er beim Oeffnen eines Schiebers austritt. Während auf diese Knetmaschinen die Construction der Thon-Knetapparate in den Ziegelpressen übertragen ist, giebt es andererseits auch Apparate, die in ihrer Construction mit den Maischbottichen der Bierbrauereien und Spiritusbrennereien übereinkommen, endlich auch solche, die beides vereinigen und bei welchen das Anmachen des Teiges in einem Bottich mit Rührwerk geschieht, während der angemachte Teig dann erst in die darunter befindliche Knetmaschine gelangt, so dass also Anmachen und Kneten des Teiges in getrennten Theilen der Maschine zur Ausführung kommen.

Unter allen Umständen muss der Teig, weil er durch das Kneten zusammengedrückt wird, nach dieser Operation noch einmal am warmen Ort sich selbst überlassen werden, damit er durch den Gährungsprocess wieder aufgetrieben wird.

2. Das Formen des Teiges geschieht entweder ganz aus freier Hand oder in Formen aus Strohgeflecht, Holz, Eisen etc., wobei es insbesondere darauf ankommt, die einzelnen Teigstücke von einem solchen Uebergewicht herzustellen, dass sie nach Verlust des Wassers durch den Backprocess gerade das richtige Gewicht behalten. Nach Birnbaum nimmt man hierbei für Wasserweck à 50 Grm. ein Uebergewicht von 28 $\%$ des Brotgewichtes, für ein sogenanntes Groschenbrot aus Weizenmehl ein Uebergewicht von 21 $\%$, für 2—3pfündiges rundes Halbschwarzbrot 11—12 $\%$. Je kleiner die Brote und je grösser ihre Oberfläche, bezw. die sich bildende Kruste im Verhältniss zum Gesammtvolumen, desto grösser muss das Uebergewicht sein. So rechnet man in Paris auf 1 Laib zu 1 Kgrm. 162 Thle. Teig, auf Laibe à 4 Kgrm. nur 114 Thle. Teig pro 100 Thle. Brot.

Um das umständliche Abtheilen der einzelnen Brote, insbesondere auch das Wägen der einzelnen Teigstücke zu umgehen, hat man in neuerer Zeit Teigtheilmaschinen (10) eingeführt. Dieselben bestehen aus zwei Pressplatten, auf deren unterer der Teig bis zum Rand ausgebreitet wird, während die obere den Teig in dem auf der unteren Platte gegebenen ringförmigen Raum gleichmässig vertheilt. Durch ein System von Messerformen, welche durch entsprechende Schlitze in der unteren Platte sich von unten nach oben bewegen, wird dann diese Teigplatte in beliebig viele gleichgrosse Teigtheile zerlegt. Die geformten Teigstücke überlässt man, damit sie wieder aufgehen, einige Zeit sich selbst und bringt sie dann in den Ofen.

3. Das Erhitzen oder Backen. Zweck dieser Operation ist es, den in dem Teig enthaltenen Ueberschuss an Wasser durch Verdampfen zu ent-

fernen, ausserdem aber auch die ganze Teigmasse zur Bildung der Brotkrume auf mindestens 100° zu erhitzen und ebenso durch Erhitzung der äusseren Schicht des Teiges auf 200° die Kruste zu bilden. Die Wärmemenge, welche zum Ausbacken von 1 Kilo Brot erforderlich ist, berechnet BIRNBAUM zu 272, rund 300 Wärmeeinheiten. Da 1 Kilo Holz 3000 Wärmeeinheiten liefert, so müssten damit 10 Kilo Brot gebacken werden können, mit 1 Kilo Steinkohle sogar 23 Kilo Brot. Die Praxis bleibt jedoch weit hinter diesen Zahlen zurück, was von den weitgehenden, theils nicht zu vermeidenden Wärmeverlusten herrührt. Wesentlich ist, dass der Ofen von vornherein auf die für den Backprocess nothwendige Temperatur erhitzt wird, indem bei nur allmähliger Erwärmung Kohlensäure des Teiges durch Kanäle entweichen würde, ohne das Brot gleichmässig aufzutreiben; auch die Rindenbildung geht unvollständig vor sich, wenn man allmählich erwärmt.

Bezüglich der Bauart eines Backofens stellt BIRNBAUM die Anforderung, dass derselbe aus schlechten Wärmeleitern erbaut oder wenigstens von solchen umgeben sei, dass er über einer flachen Sohle ein Gewölbe trage, welches die Wärme in den Backraum strahlt, und dass er endlich zur Vermeidung eines Verlustes von Wasserdampf und zur Verhütung zu starker Abkühlung leicht dicht abzuschliessen sei. Der noch jetzt viel gebräuchliche alte Backofen besteht aus einer runden oder ovalen, horizontalen oder nach vorn geneigten Ofensohle, darüber ein flaches möglichst niedriges Gewölbe mit verschliessbarer Arbeitsöffnung und bei neuerer Construction ein Fuchs oder mehrere Züge, welche die Verbrennungsgase etc. in den Kamin ableiten. Unter dem Backofen befindet sich meist ein Raum für die Kohlen, darüber die Backstube zum »Gehenlassen« des Teiges.

Zur Ausführung des Backens wird der Ofen durch Verbrennen von Holz, seltener Reisig, Stroh etc. in seinem Innern auf eine Temperatur von 200—250° erhitzt, was man daran erkennt, dass der anfänglich angesetzte Russ wieder verbrannt ist, und dass beim Bestreichen der Innenflächen mit einem Holzspahn oder Bestäuben mit Mehl sich Funken zeigen. Alsdann zieht man die Kohlen heraus, lässt sie in geschlossenen Blechbehältern abkühlen (sie können an Stelle gewöhnlicher Holzkohlen zu allen Zwecken verwendet werden), schiebt die geformten, vorher mit Mehlwasser bestrichenen Teigstücke ein und verschliesst den Ofen. Es bildet sich zunächst viel Wasserdampf, der den Ofen völlig anfüllt, die Laibe also vor der zersetzenden Einwirkung der Luft schützt. Je grösser das Brot und je grösser sein Inhalt im Verhältniss zur Oberfläche, desto länger die Backzeit; auch braucht schwarzes Brot längere Zeit als weisses. Schliesslich wird das fertige Brot ausgezogen und der Ofen meist erkalten gelassen. Dass bei derartig periodischem Betrieb ein ganz enormer Wärmeverlust stattfindet, liegt auf der Hand, und man ist deshalb in den Brotfabriken zum continuirlichen Betrieb übergegangen. Aber auch bezüglich der Ofenconstructionen hat man erhebliche Verbesserungen eingeführt (11). Die Heizung geschieht bei Grossbetrieben in den seltensten Fällen mehr durch Feuerung im Backraum, wobei das Holz unerlässliches Brennmaterial ist, sondern vielfach mittelst ausserhalb liegender Feuerungen und Durchzug der Feuergase durch den Backraum, oder aber man verwendet muffelartig construirte Backräume, die von dem Feuer nur umspült sind, auch solche, bei denen erhitzte Luft oder überhitzter Dampf in den Backraum geleitet oder der letztere durch eingelegte Heizröhren mittelst überhitztem Wasserdampf geheizt wird. Dabei kann selbstverständlich jedes beliebige Brenn-

material angewendet werden. Zur Erleichterung des continuirlichen Betriebes hat man endlich die Backöfen mit maschinellen Einrichtungen versehen, die ein bequemes und rasches Beschicken und Entleeren gestatten. Dazu gehört der Ofen von ROLLAND (12) mit karousselartig beweglicher Heerdscheibe, der Ofen von SLATER (12) für Biscuitbäckerei mit röhrenförmiger Muffel, durch die ein Kettenpaar ohne Ende zur Aufnahme des auf Blechen liegenden Brotes so schnell hindurchzieht, dass letzteres beim Durchgang gerade gebacken wird, der Ofen von WIEGHORST (12), LEHMANN (12) u. A.

Die Ausbeute an Brot ist verschieden nach der Mehl- und nach der Brotsorte. Je kleiner das Brot und je grösser die Oberfläche im Verhältniss zum Inhalt, desto grösser der Verlust. Nach HEEREN (13) liefern 100 Thle. lufttrockenes Weizenmehl im Mittel 125—126 Thle. Weissbrot, 100 Thle. Roggenmehl mindestens 131 Thle. Schwarzbrot. RIVOT (14) findet für 100 Thle. Weizenmehl à 17% Wassergehalt je nach Form und Grösse des Brotes Ausbeuten von 120—135 Thln. Auch v. BIBRA (15), FEHLING (16), LAWES und GILBERT (17) u. A. haben Versuche hierüber angestellt.

Der Trocken-Substanz-Verlust, der durch den gesammten Backprocess bedingt ist, beträgt nach HEEREN 1·57, nach FEHLING 4·21 nach GRÄGER 2·14% (18).

Zusammensetzung. Das Brot besteht aus Krume und Rinde, deren relative Mengen je nach den Brotsorten sehr verschieden sind. BARRAL (19) giebt für das Gewicht der Rinde zwischen 15 und 42% des gesammten Brotgewichts an, im Mittel berechnet er 24% Rinde und 76% Krume. Abgesehen vom Wassergehalt, welcher bei der Rinde naturgemäss geringer ist (BARRAL: 8·67—35·44%) als bei der Krume (33·16—49·20), unterscheiden sich die beiden Theile auch im Uebrigen etwas in ihrer chemischen Zusammensetzung, wie die Analyse einer grossen Zahl von Brotsorten durch v. BIBRA (15) beweist. Während jedoch dieser in der Rinde relativ etwas weniger Stickstoff als in der Krume findet, ergeben BARRAL's Versuche das Gegentheil. Im Uebrigen jedoch sind in Bezug auf die Bestandtheile der Rinde und Krume keine erheblichen Abweichungen constatirt.

Die Hauptbestandtheile des Brotes sind erheblich verschieden von denjenigen des Mehles. Die Stärke ist grossentheils in die Form eines aufgeblähten Kleisters, theilweise in Dextrin, etwas Zucker und in der Rinde in Röstprodukte (sogen. Assamar) übergegangen. Der schon vorhandene sowie der durch Gährung gebildete Zucker ist theilweise wieder zersetzt in Alkohol und Kohlensäure, von welchen die letztere beim Backprocess fast vollständig, der erstere grossentheils entweicht (nach BOLAS (20) enthält ganz frisches Brot noch 0·245—0·399% Alkohol). Des weiteren geht ein kleiner Theil des Zuckers während der Gährung in Milchsäure, ein Theil des Alkohols in Essigsäure über, woher es auch kommt, dass ein wässriger Auszug des Brotes immer sauer reagirt; ein Rest des Zuckers bleibt jedoch in dem Brot zurück. Die stickstoffhaltigen Stoffe, also die Proteinstoffe und löslichen Eiweisskörper werden nicht unerheblich verändert, insbesondere gehen sie durch das Erhitzen theilweise in unlösliche Form über. Nach BARRAL's Untersuchungen enthält die Rinde erheblich mehr in Wasser lösliche Stickstoffsubstanz als die Krume: erstere 7—8%, letztere nur 2—3% Stickstoff des löslichen Theiles. Fett und Aschenbestandtheile des Mehles sind ziemlich vollständig im Brot erhalten. Nach BIRNBAUM (21) enthält normal ausgebackenes Weissbrot im Mittel 45%, Schwarzbrot 48%, doch geht der Wassergehalt des Brotes nach v. FEHLING bis auf 54%.

Brotanalysen sind insbesondere zahlreich von v. BIBRA (15), ferner von OPPEL (22), GROUVEN (23), BRAND (24), THOMSON (25) u. A. ausgeführt, bezw. mitgetheilt, Aschenanalysen insbesondere von RIVOT (14). Die gewichtsprocentische Zusammensetzung der verschiedenen Brotsorten geht aus der folgenden Zusammenstellung von KÖNIG (26) hervor.

	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Zucker	Stickstofffreie Stoffe	Holzfaser	Asche
			Weizenbrot.				
Minimum	26·39	4·81	0·10	0·82	38·93	0·33	0·84
Maximum	47·90	8·69	1·00	4·47	62·98	0·90	1·40
Mittel für feineres Brot	38·51	6·82	0·77	2·37	40·97	0·38	1·18
Mittel für gröberes Brot	41·02	6·23	0·22	2·13	48·69	0·62	1·09
			Roggenbrot.				
Minimum	35·49	3·49	0·10	1·23	32·82	0·29	0·86
Maximum	48·57	9·22	0·83	4·55	51·13	0·39	3·08
Mittel	44·02	6·02	0·48	2·54	45·33	0·30	1.31
			Pumpernickel.				
Mittel	43·42	7·59	1·52	3·25	41·87	0·94	1·42

Veränderung beim Aufbewahren. Das weiche, frische Brot geht verhältnissmässig rasch in den scheinbar trockenen, altbackenen Zustand über und zwar nehmen kleinere Weizenbrote diesen Zustand schon nach wenigen Stunden, grössere Roggenbrote erst nach 1—2 Tagen an. Dass dieses Altbackenwerden nicht durch Austrocknen bedingt ist, haben Versuche von BOUSSINGAULT (27) und v. BIBRA (15) bewiesen, wahrscheinlich hat es vielmehr seinen Grund nur darin, dass das Wasser, welches dem ganz frischen Brot blos mechanisch beigemischt ist, sich mit der Zeit mit den Bestandtheilen des Brotes, zumeist wohl der aufgeblähten Stärke, verbindet. Daher kommt es auch, dass man altbackenem Brot durch blosses Erhitzen auf kurze Zeit wieder die äusserliche Beschaffenheit von frischem ertheilen kann; man treibt eben dabei das vorher chemisch gebundene Wasser durch die Erhitzung wieder aus, so dass dem Brote die Feuchtigkeit blos wieder mechanisch anhaftet.

Abweichende Brotarten. Feineren Brotarten und Gebäcken wird meist ein Zusatz, Zucker, Butter, Gewürze etc., gegeben, welcher einen specifischen Geschmack derselben hervorruft. Ein Brot von hohem Nährwerth, das **Kleberbrot**, wird in neuerer Zeit hergestellt aus dem bei Bereitung der Weizenstärke abfallenden Kleber, dem man etwas Mehl und andere Zusätze giebt (28).

Kleienbrot. Zur Erhöhung des Nährwerthes hat man den Vorschlag gemacht, dem Mehl bei der Brotbereitung ein gewisses Quantum Kleie, welche erhebliche Mengen von Nährstoffen enthält, zuzusetzen. Nach neueren Untersuchungen scheint jedoch der Nährwerth eines solchen Brotes nicht grösser zu sein, als der des gewöhnlichen Brotes. SCHIERSE (29) bereitet Brot aus ungemahlenem Getreide, das er mit heisser Kochsalzlösung zu Teig anmacht. Eine ähnliche **Brotsorte** wurde F. W. FISCHER (30) patentirt. — Zu erwähnen ist hier noch, dass man dem Weizenmehl oder Roggenmehl bei hohen Preisen häufig andere billigere Mehle, so von Bohnen, Erbsen, Linsen, Mais, Kartoffeln etc. zusetzt, auch dass nicht selten das Mehl bezw. das Brot durch Zusatz von Gyps, Kreide, Schwerspath, Thon etc. verfälscht wird. ENGLER.

Butter.*) Die Butter ist die Form, in welcher eines der wichtigsten menschlichen Nahrungsmittel, das Milchfett, auf den Markt kommt. Zur Gewinnung der Butter wird fast ausschliesslich Kuhmilch verwendet. Das Fett ist in der Milch in einer äusserst feinen Vertheilung, nämlich in Gestalt von Milchkügelchen enthalten, welche ihrer Grösse nach sehr variabel, einen mittleren Durchmesser von 0·0042 Millim., schwankend von 0·0016—0·01 Millim., besitzen (1). Ein Liter Milch würde hiernach bei einem Fettgehalt von 4 ℔ ungefähr 80000 Millionen solcher Kügelchen enthalten. (1). Die Reihenfolge technischer Operationen, durch welche das flüssige Milchfett in die feste Form der Butter übergeführt wird, bezeichnet man als den Meiereiprocess. Als Handbücher, welche diesen mit Ausführlichkeit behandeln, sind zu empfehlen: FLEISCHMANN, das Molkereiwesen (Braunschweig 1875) und W. KIRCHNER, Handbuch der Milchwirthschaft (Berlin 1882). Hier beschränken wir uns auf einige wenige Angaben über den Meiereiprocess. Die wesentlichsten Abschnitte desselben bilden 1. die Aufrahmung und 2. das Buttern.

Das Ziel der Aufrahmung bildet die Gewinnung des Rahms, des Produktes einer Scheidung der Milchfettkügelchen von dem Milchserum. Diese Trennung vollzieht sich als eine Folge des verschiedenen specifischen Gewichtes des Milchfettes und des Milchserums. Die Scheidung ist indessen nie eine vollständige, da auch bei den besten Aufrahmmethoden ein kleiner Antheil des Milchfettes in der abgerahmten Milch zurückbleibt. Bei vielen und besonders den älteren Aufrahmverfahren beruht jene Sonderung darauf, dass die specifisch leichteren Milchkügelchen in der ruhenden Milch nach oben steigen und sich hier als fettreiche Rahmschicht ansammeln. Die Gefässe, in welchen man diese Art der Rahmbildung sich vollziehen lässt, werden als Milchsatten bezeichnet, von denen die bekanntesten die holsteinischen hölzernen Milchsatten sind. Einen Einfluss auf den Ausrahmungsgrad, d. h. die procentische Menge des Fettes, welche von der Milch in den Rahm übergeht, übt die Höhe der Schüttung, wie auch das Material der Satten aus. Letztere werden auch von Blech, Emaille, Thon, Glas angefertigt. Besonders gut haben sich Satten von Weissblech bewährt.

Die Temperatur übt bei allen Ausrahmverfahren einen bedeutenden Einfluss auf den Ausrahmungsgrad, und zwar derart, dass derselbe mit der Temperatur zunimmt. Aber die höhere Temperatur übt wieder einen nachtheiligen Einfluss durch zu frühe Säurebildung auf die Qualität des Rahms resp. der Butter, so dass der Producent einer wirklich feinen Butter es

*) 1) FLEISCHMANN, das Molkereiwesen (Braunschweig 1875), pag. 20. 2) SOHXLET, Landw. Versuchsstat. 19, pag. 118. 3) RICH. MEYER, Chemiker-Ztg. VIII. (1884) No. 7, pag. 104. 4) CHEVREUL, Rech. chim. sur les corps gras d'origine animale, Paris 1823. 5) LERCH, Ann. 49, pag. 212. 6) HEINTZ, POGG. Ann. 90, pag. 137. 7) BROMEIS, Ann. 42, pag. 46. 8) HEINTZ, Ztschr. f. analyt. Chem. 17, pag. 160. 9) WEIN, MALY's Jahresber. üb. Thierchemie VII, pag. 41. 10) GRÜNZWEIG, Ann. 158, pag. 117; 162, pag. 215. 11) GRIMM, Ann. 157, pag. 264. 12) E. SCHULZE u. REINICKE, Ann. 142, pag. 191. 13) HEHNER u. ANGELL, Ztschr. f. analyt. Chemie 16 (1877), pag. 145. 14) KOETTSTORFER, Ebendas. 18, pag. 199, 431. 15) FLEISCHMANN u. VIETH, Ebendas. 17, pag. 287. 16) KRETZSCHMAR, Ber. 10, pag. 2091. 17) KULESCHOFF, Ber. 11, pag. 514. 18) E. SCHMIDT, BIEDERMANN's Centralbl. 12 (1883), pag. 553. 19) E. REICHERT, Ztschr. f. analyt. Chemie 18, pag. 68. 20) MEISSL, DINGLER's polyt. Journ. 1879, Bd. 233, pag. 229. 21) AMBÜHL, Ber. 14, pag. 1123. 22) MEDICUS u. SCHERER, Ztschr. für analyt. Chemie 19, pag. 159. 23) V. STORCH, BIEDERMANN's Centralbl. 7 (1878), pag. 618. 24) MYLIUS, Corr.-Bl. Ver. analyt. Chemiker 1878, pag. 34. 25) SKALWEIT, Ebendas. 1879, No. 5 u. 13. 26) HASSAL, Ztschr. f. analyt. Chem. 19, pag. 111. 27) ARTHUR ANGELL, Ebendas. 20, pag. 466. 28) E. SCHMIDT. BIEDERMANN's Centralbl. 12 (1883), pag. 553. 29) ADOLF MAYER, Ztschr. f. analyt. Chemie 20, pag. 376. 30) TAYLOR, BIEDERMANN's Centralbl. 11 (1882) pag. 345. 31) KÖNIGS, Corr.-Bl. d. Ver. analyt. Chemiker 1878, No. 3 u. 4. 32) UFFHAUSEN, FLEISCHMANN, Molkereiwesen, pag. 574. 33) AD. MAYER, Landw. Versuchsstationen 29, pag. 215. 34) MUNIER, Ztschr. f. analyt. Chemie 21, pag. 394. 35) ASBÓTH, Ebendas. 22, pag. 388.

zumal im Sommer häufig vorzieht, die Milch bei niederen Temperaturen, wenn auch auf Kosten der Fettausbeute aufrahmen zu lassen. Uebrigens kann der hierbei stattfindende Verlust theilweise durch eine längere Dauer der Aufrahmung compensirt werden, welche bei guter Kühlung ohne Gefahr frühzeitiger Säuerung möglich ist.

Von den Aufrahmverfahren mit Abkühlung der Milch hat sich besonders das SWARTZ'sche Verfahren gut bewährt, bei welchem die Milch in hohen Satten von Weissblech von 30—50 Liter Inhalt in ein geräumiges Kühlbassin gesetzt und hier durch möglichst kühles Quellwasser oder durch mit Eis gekühltes, stagnirendes Wasser ca. 24 Stunden auf einer niedrigen Temperatur erhalten wird. Die Milch erhält sich dabei länger süss, und gestattet das Verfahren daher ein sicheres Arbeiten und die Erzielung eines gleichmässigen Produktes auch im Sommer, wo dasselbe bei dem alten Aufrahmverfahren so leicht durch die höhere Temperatur der Luft des Milchkellers ungünstig beeinflusst wird. Der gewonnene Rahm ist häufig voluminös und besitzt dann einen entsprechend geringeren Fettgehalt, als der nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellte. Die in Folge der hohen Schüttung in den ca. 40—50 Centim. tiefen SWARTZ'schen Gefässen verlangsamte Geschwindigkeit der Aufrahmung wird theilweise compensirt durch die als eine Folge der äusseren Abkühlung in der Flüssigkeit entstehenden Strömungen, welche den Auftrieb der Fettkügelchen beschleunigen.

Eine bedeutende Concurrenz bereiten in neuerer Zeit der Aufrahmung in Satten jene Methoden, welche auf der Anwendung der Centrifugalkraft beruhen. Lässt man Milch in einem ganz oder theilweise verschlossenen Cylinder um eine verticale Achse mit grosser Umdrehungsgeschwindigkeit rotiren, so erfahren die Fettkügelchen wegen ihres kleineren specifischen Gewichtes eine geringere Beschleunigung durch die Centrifugalkraft, als ein entsprechender Raumtheil des Milchserums. Die Folge davon ist eine Sonderung der Milch in eine äussere Serum- und eine innere Rahmschicht, welch' letztere bei grosser Umdrehungsgeschwindigkeit eine sehr consistente Beschaffenheit annimmt. Diese beiden Schichten lagern sich als der Cylinderwand parallele Schichten an, während der innerste Raum hohl bleibt. Ueber die Theorie des Vorgangs vergl. FLEISCHMANN l. c. pag. 698. Beim allmählichen Ablaufen nimmt die Flüssigkeit langsam die frühere Gestalt wieder an. An der Oberfläche schwimmt dann der Rahm, von welchem die Magermilch nunmehr geschieden werden kann. Auf diesem Princip beruht die zuerst in den Grossbetrieb eingeführte, von LEFELD in Schöningen construirte Milchcentrifuge. Dieselbe hat seitdem zahlreiche Verbesserungen erfahren, von denen sich mehrere dauernd bewährt haben. Während die ältere LEFELD'sche Centrifuge ein häufiges, zeitraubendes Ablaufenlassen der Maschine erforderte, ist dieselbe neuerdings auch auf continuirlichen Betrieb eingerichtet worden, derart, dass man in die rotirenden Cylinder in continuirlichem Strome Vollmilch (ganze Milch) zufliessen, und ebenso stetig den gewonnenen Rahm ablaufen lassen kann. (vergl. W. KIRCHNER l. c. pag. 247).

Das Princip des continuirlichen Betriebes wurde jedoch zuerst bei einer von DE LAVALE construirten Centrifuge, dem Separator, angewandt, welche durch eine besondere Einfachheit bei sehr beschränkten Dimensionen ausgezeichnet ist (vergl. W. KIRCHNER l. c. pag. 238). Von weiteren Centrifugen, welche Eingang in die Praxis gefunden haben, erwähnen wir die von FESCA (Ebendas. pag. 242) und den dänischen Patent-Separator von NIELSEN und PETERSEN (Ebendas. pag. 252). Während bei allen diesen Apparaten das Entrahmungsgefäss um eine verticale Achse rotirt, dreht sich dasselbe bei der continuirlich wirkenden Centrifugal-Milchschälmaschine von H. PETERSEN um eine horizontale Achse. Dieselbe besitzt mit dem erwähnten dänischen Patent-Separator noch die Eigenheit, dass Rahm und Magermilch durch passend gestellte, feststehende aber verstellbare Röhren abgeschält werden (KIRCHNER l. c. pag. 249).

Die Anwendung der Centrifugen hat im Vergleich mit dem gewöhnlichen Aufrahmverfahren den Vorzug, dass der Ausrahmungsgrad ein höherer ist, besonders wenn die Milch vor der Entrahmung etwas (höchstens 20—25°) erwärmt wurde. Da der Process nur kurze Zeit dauert, so übt eine solche Erwärmung keinen nachtheiligen Einfluss auf die Qualität der Butter, wenn man nur, was durchaus nothwendig, den gewonnenen Rahm alsbald abkühlt, um einer zu raschen Säurebildung entgegenzuwirken.

Der zweite Haupttheil des Meiereiprocesses besteht in dem Buttern. Bei diesem Vorgang wird der Rahm in besondern Apparaten, den Butterfässern, längere Zeit gerührt oder gestossen, wodurch die zuvor noch isolirten Fettkügelchen sich zu zusammenhängenden, festen

Fettmassen vereinigen. Es existiren Butterfässer von sehr verschiedener Construction für grösseren und kleineren Betrieb, die je nach der Art der Einrichtung in die Gruppe der Stossbutterfässer, Schlagbutterfässer mit verticaler und mit horizontaler Welle, Roll- und Wiegebutterfässer einzutheilen sind.

Die wahrscheinlichste Erklärung für die Wirkungsweise der Butterfässer hat SOHXLET (2) gegeben. Wie die mikroskopische Beobachtung lehrt, bewahren die Fettkügelchen der Milch ihren flüssigen Zustand noch bei Temperaturen, bei welchen die daraus gewonnene Butter schon feste Form annehmen würde. Es ist dies ein Phänomen der Ueberschmelzung, die wahrscheinlich eine Folge ist der Oberflächenspannung, herrührend von der in der Attractionssphäre der Kügelchen liegenden, unendlich dünnen Serumschicht, welche man auch als die Serumhülle des Milchkügelchens bezeichnet. Wie eine überschmolzene Masse allgemein durch heftige Erschütterung zum Erstarren gebracht werden kann, so erreicht man auch durch das Buttern des Rahms dasselbe Ziel. Die festgewordenen Fetttheilchen vereinigen sich dann in Folge ihrer Cohäsion leicht zu grösseren Fettmassen. Durch das Buttern wird also die doppelte Arbeit verrichtet, dass die Fetttröpfchen zum Erstarren gebracht und die festen Theilchen dann zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt werden. Die letztere Vereinigung vollzieht sich bei geeigneten Temperaturen, bei welchen die Cohäsion der Theilchen eine hinreichende, sehr leicht. Es folgt daraus die Nothwendigkeit auch beim Buttern, gewisse Temperaturgrenzen, bei welchen die Cohäsion der Theilchen eine genügende ist, einzuhalten. Unter Berücksichtigung der durch das Buttern selbst eintretenden Erwärmung wählt man zweckmässig bei Anwendung von gesäuertem Rahm eine Anfangstemperatur von 15—16° C, bei süssem Rahm eine solche von 11—12° C. Je nach der Masse des Rahms und den äusseren Temperaturbedingungen kann es nothwendig werden, während des Butterns die Temperatur zu reguliren, was am zweckmässigsten durch den Einsatz von Blechbüchsen geschieht, die mit kaltem resp. warmem Wasser gefüllt sind, niemals durch direkten Wasserzusatz bewirkt werden darf. Ein Beweis für die Richtigkeit der SOHXLET'schen Annahme, dass die Milchkügelchen beim Buttern erst nach vorhergehender Erstarrung zu festen Massen vereinigt werden, ist darin zu erkennen, dass die Vereinigung in der That sehr leicht erfolgte, wenn man die Milchkügelchen durch starkes Abkühlen in Kältemischung erstarren und die Milch dann wieder die frühere Temperatur annehmen liess. Die so behandelte Milch butterte ungleich rascher aus, als eine Controlprobe, welche diesen Temperaturwechsel nicht durchgemacht hatte (2). Im Allgemeinen buttert man den Rahm, nachdem er schwach sauer geworden. Zu diesem Zweck lässt man den vollkommen süss gewonnenen Rahm in der Rahmtonne an einem ca. 12—15° C warmen Orte so lange stehen (12—24 Stunden), bis derselbe die äusseren Merkmale des richtigen Grades der Säuerung (Dickwerden) zeigt, dessen Erkennung einige Erfahrung erfordert.

Seltener wird Butter aus süssem Rahm gewonnen (Dänemark, Normandie), da die Hauptgeschmacksrichtung des Publikums die aus saurem Rahm gewonnene Butter vorzieht und die Butterausbeute aus süssem Rahm um 3—4 § niedriger ist. Dagegen wird eine sorgfältig bereitete Butter aus süssem Rahm an gewissen Handelsplätzen höher bezahlt, da dieselbe zur Herstellung der präservirten Butter dient. An dieses Produkt, welches in Dosen verpackt, vornehmlich zur Versorgung der Schiffe auf grosse Fahrt und nach südlichen Zonen bestimmt ist, werden die höchsten Anforderungen hinsichtlich der Haltbarkeit gestellt. Dass diesen Anforderungen bisher besonders durch eine aus süssem Rahm bereitete Butter genügt wurde, ist wohl namentlich der besonderen Accuratesse zu verdanken, mit welcher die Milchwirthe bei der Gewinnung einer solchen Butter verfahren müssen, durch welche die von einer unvorsichtig geleiteten Rahmsäuerung herrührenden Fehler sicher vermieden werden. Dass aber bei sorgfältiger Arbeit auch aus schwach gesäuertem Rahm eine sehr haltbare, zu gleichen Zwecken verwendbare Butter gewonnen werden kann, ist nach neueren Erfahrungen nicht in Abrede zu stellen. Die grössere Leichtigkeit, mit welcher das Fett aus dem gesäuerten Rahm ausbuttert, beruht wahrscheinlich auf einer Veränderung in dem Serum des Rahms. Die erwähnten Serumhüllen der Milchkügelchen setzen der Vereinigung beim Buttern einen gewissen Widerstand entgegen, welcher dem Anschein nach sich verringert, je mehr sich das im Serum vorkommende gequollene Caseïn durch Säurebildung jenem Zustande nähert, welcher der Gerinnung vorhergeht, oder bei welchem diese in ihr erstes Stadium tritt.

Der Theorie nach muss es möglich sein, statt Rahm unmittelbar die Milch im frischen und im gesäuerten Zustand zu verbuttern. In der That kann, wenn auch mit grossem Verlust, aus süsser Milch durch schnelle Umdrehung unter Kühlung Butter gewonnen werden. Von einiger praktischen Bedeutung wurde jedoch nur das Buttern von saurer Milch (*Milchbuttern*). Unter gewissen wirthschaftlichen Verhältnissen kann dasselbe, da der ganze Aufrahmprocess umgangen wird, Vortheile darbieten. Dies Verfahren wird daher nicht selten, besonders in kleineren Wirthschaften ausgeübt. Es kommt dabei besonders auf den richtigen Grad der Säuerung und auf eine gewisse Temperatur (17—18°) beim Buttern an. Zum Milchbuttern lässt sich jedes gute Butterfass anwenden; doch ist etwas längere Zeit als beim Rahmbuttern und schon desshalb mehr Arbeit erforderlich, weil ein viel grösseres Flüssigkeitsvolumen verbuttert werden muss. Der Ausrahmungsgrad ist von dem des Rahmbutterns nur wenig verschieden. Einer Verallgemeinerung des Milchbutterns steht namentlich im Wege, dass dabei nicht die für die vollständige Verwerthung der Milch (Käsebereitung) so wichtige süsse Magermilch, sondern nur Buttermilch als Nebenprodukt gewonnen wird.

Die aus dem Butterfass hervorgehende Butter wird durch *Bearbeitung* von eingeschlossener Buttermilch möglichst befreit. Diese Arbeit wird sehr erleichtert durch die vorzüglich bewährte *amerikanische Butterknetmaschine*. Die Entfernung der Buttermilch ist erforderlich für die Haltbarkeit der Butter, da die Zersetzung, welche eine ungenügend gereinigte Butter bald, eine gute Butter erst nach längerer Zeit erfährt, wahrscheinlich angeregt wird durch Veränderungen in dem eingeschlossenen Rahmserum, Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure etc. Durch das *Salzen* der Butter, welches in Nord-Deutschland allgemein und überall da üblich, wo man eine für den Weltmarkt bestimmte *Dauerbutter* feiner Qualität herstellen will, wird eine grössere Haltbarkeit schon dadurch erreicht, dass das eingeknetete Salz, wenn es einige Zeit einwirkt, die Buttermilch gewissermaassen anzieht, in Tröpfchen ansammelt, so dass bei dem zweiten Durchkneten die Entfernung derselben eine vollständigere wird. Ausserdem darf man annehmen, dass die Gegenwart einer gewissen Salzmenge direkt die eintretenden Zersetzungen verlangsamt. Man verwendet zum Salzen ein reineres (z. B. Lüneburger) Salz, welches aus den bekannten treppenförmigen Krystallen besteht, einen bestimmten Grad der Körnung besitzt und neben dem Chlornatrium ca. 0·4 Chlormagnesium und 0·16 Natriumsulfat enthält. Die zugesetzte Menge wechselt je nach der Geschmacksrichtung der Consumenten von 2—6 %. Dauerbutter erhält etwas mehr Salz (höchstens 6 %) als solche, welche einen raschen Consum erfährt (höchstens 4 %). Eine mässige, zweckentsprechende Verwendung des Salzes bildet ein wichtiges Moment bei der Erzielung der feineren Qualitäten der Buttersorten des Handels.

Wenn die Entfernung der Buttermilch als gleich wichtig für die Haltbarkeit wie für den guten Geschmack der Butter bezeichnet werden darf, so wird andererseits das charakteristische feine Aroma der Butter durch einen kleinen Rest von Buttermilch, resp. der löslichen Extraktstoffe des Milchserums, wie Milchzucker, Milchsäure, Spuren flüchtiger Fettsäuren hervorgebracht, so dass eine absolute Entfernung der Buttermilch ebensowohl zu vermeiden ist, als ein ungenügendes Auskneten derselben. Aus diesem Grunde ist auch das Waschen der Butter während des Knetens nicht zu empfehlen, da hierdurch das feinere Aroma beeinträchtigt wird.

Die *Farbe der Butter* ist eine wechselnde nach der Jahreszeit und der Fütterung der Kühe. Eine bei Stallfütterung, besonders bei reichlichen Strohgaben erzeugte Butter ist fast weiss, während beim Weidegang der Kühe eine gelbe Butter gewonnen wird. Da Seitens der Consumenten, besonders in manchen Ländern (Grossbritannien, Spanien) viel Gewicht auf gute Farbe gelegt wird, und es im Interesse des Producenten nur liegen kann, eine gleichmässige Waare zu liefern, so ist das Färben der zu hellen Butter allgemein üblich geworden. Als Farbstoffe dienen hierzu namentlich der Orleans- oder Anatto-Farbstoff (Bixin), welcher aus dem Fleisch der Frucht von *Bixa orellana* gewonnen wird. Die fabrikmässig dargestellte Butterfarbe ist eine Lösung dieses Farbstoffes in Lein- oder Hanföl. Andere Farbstoffe wie Saffran, Möhrensaft sind weniger zu empfehlen, theils weil sie den Geschmack beeinflussen, theils weil sie nicht in geeigneter Form im Grossen nach dem Bedürfniss der Meiereien dargestellt werden. Das Färben geschieht, indem man eine abgemessene Menge der Farbe (auf 100 Kgrm. Milch oder dem daraus gewonnenen Rahm ca. 5 Grm. Butterfarbe) zu dem Rahm setzt. Beim Buttern vertheilt sich die Farbe dann sehr gleichmässig, während nur wenig Farbstoff von der Butter-

milch zurückgehalten wird. Eine lebhaft haferstrohgelbe Farbe genügt den gewöhnlichen Anforderungen. Ein nachträgliches Färben der Butter ist zu vermeiden, da dieselbe hierbei »flammig« oder »streifig« wird.

Die Zusammensetzung der Butter schwankt je nach der Bereitungsart und Qualität. Für die einzelnen Bestandtheile giebt KIRCHNER (l. c., pag. 366) folgende Grenzwerthe an: Wasser = 6·10—13·46 %; Fett = 83·32—90·18 %; Käsestoff, Milchzucker etc. = 0·90—1·83 %; Salz (Asche) = 1·04—3·60 %. Für gut ausgearbeitete Butter darf man mindestens 80 % und höchstens 88 % Fett erwarten.

Die mittlere procentische Zusammensetzung ist etwa die folgende:

	Gesalzene Butter	Ungesalzene Butter
Wasser	11·00	14·00
Fett	85·00	84·00
Proteinstoffe	0·60	0·65
Milchzucker etc.	0·60	1·25
Asche, Salz	2·80	0·10
	100·00	100·00

Das specifische Gewicht fand FLEISCHMANN (l. c. pag. 602) bei 15° C. für ungesalzene Butter = 0·9437, für gesalzene Butter = 0·9515. ASBÓTH (35) beobachtete für eine Butter innerhalb der Temperaturen 15—30° die spec. Gewichte resp. 0·91109—0·87055. Als Schmelzpunkt einer frischen, ungesalzenen Butter wurde von FLEISCHMANN 33°, als Erstarrungspunkt 22° gefunden. RICH. MEYER (3) beobachtete unter Anwendung eines Capillarröhrchens den Schmp. 34°. Den Gehalt an Milchsäure giebt STORCH (23) an für Butter aus süssem Rahm = 0·02 %, für Butter aus saurem Rahm = 0·10 %.

Im Handel existiren eine Reihe verschiedener Buttersorten, die zunächst in die Hauptgruppen der ungesalzenen und gesalzenen Butter eingetheilt werden. Die erstere von mildem, lieblichem Geschmack wird namentlich in Süd-Deutschland, einem Theil von Mittel-Deutschland, in Oesterreich, dem grössten Theil von Frankreich und in manchen Gegenden von Finnland, Russland, Belgien, Italien consumirt, zeigt jedoch im Allgemeinen geringe Haltbarkeit. Die gesalzene Butter vereinigt bei sorgfältiger Herstellung pikanten Geschmack und feines Aroma mit grosser Haltbarkeit. Auf Ausstellungen werden gewöhnlich folgende beiden Haupt-Abtheilungen unterschieden:

1. Frische Butter, d. h. ungesalzene oder schwach gesalzene Butter, deren feinste Sorten als Thee-, Tisch-, Tafelbutter bezeichnet werden, welche für den Consum in der nächsten Umgebung des Produktionsortes bestimmt sind.

2. Dauerbutter, für weitere Versendung, welche sich mehrere Monate hindurch, mindestens aber doch 4 Wochen halten muss. Es wird dazu nur gesalzene Butter verwendet. Nach der Jahreszeit, in welcher die Butter bereitet wurde, werden auf dem Hamburger Markt folgende Buttersorten unterschieden: Altmilchsbutter, Frischmilchsbutter (Winter-, Stallbutter), Maibutter, Vorsommerbutter, Nachsommer- und Stoppelbutter. Die 4 letztgenannten Sorten tragen auch den gemeinsamen Namen Gras- oder Sommerbutter (FLEISCHMANN, l. c. pag. 623, 641).

Die Natur des Butter- resp. Milchfettes wurde zuerst eingehender von CHEVREUL (4) untersucht. Von ihm wurden als Bestandtheile nachgewiesen die Glyceride der Buttersäure, Capronsäure, Caprinsäure, Oelsäure. Ferner erhielt er ein Gemenge fester Fettsäuren, über deren wahre Natur erst die Untersuchungen von HEINTZ (s. u.) Aufschluss gaben. LERCH (5) lehrte noch das Vorkommen der Caprylsäure in Form ihres Glycerides. HEINTZ (6) wies im Gegensatz zu BROMEIS (7) mit Bestimmtheit nach, dass die in der Butter enthaltene Oelsäure von der gewöhnlichen Oelsäure nicht verschieden sei. Die bei der Verseifung gewonnenen festen Fettsäuren wurden von ihm nach der Methode

der fractionirten Fällung isolirt, wobei dieselben im Wesentlichen als ein Gemenge von viel Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure erkannt wurden. Ausserdem wurde eine kleine Menge von Arachinsäure (n. HEINTZ Butinsäure) und von Myristinsäure erhalten. In einer späteren Untersuchung wurde HEINTZ (8) durch Beobachtungen über die Löslichkeit der aus der Butter abgeschiedenen fetten Säuren dahin geführt, auch die Gegenwart der Laurinsäure in denselben vorauszusetzen. Dies als richtig angenommen, würde das Butterfett die Glyceride der ganzen Reihe fetter Säuren mit einer paaren Anzahl von C-atomen, von C_4 bis C_{20} enthalten, während die Säuren mit unpaaren Kohlenstoffatomen fehlten. Diese wurden auch manchmal, wie z. B. die Oenanthylsäure von LERCH (5) vergeblich gesucht. Die Angaben von HEINTZ wurden im Wesentlichen bestätigt und vervollständigt von WEIN (9), der ausser Palmitin-, Stearin- und Oelsäure ebenfalls geringe Mengen von Arachinsäure und Myristinsäure aus der Butter isolirte. Die Buttersäure des Milchfetts war, wie schon GRÜNZWEIG (10) nachgewiesen hatte, die normale. Auch die Capronsäure hat nach den Untersuchungen von WEIN (9) wahrscheinlich die normale Constitution. Die Caprylsäure stimmte in ihrem Siedepunkte annährend mit jener, welche durch Oxydation des Octylalkohols erhalten wurde, und besitzt daher wie diese wahrscheinlich ebenfalls die normale Constitution. Die aus der Butter dargestellte Caprinsäure stimmte in ihrem Siedpunkte mit jener, welche GRIMM (11) aus dem ungarischen Weinfuselöl erhielt, nicht aber mit der von BORODIN aus Valeraldehyd dargestellten Isocapronsäure. WEIN gelang es nicht, die Gegenwart von Propionsäure, Valeriansäure, Oenanthylsäure, Pelargonsäure nachzuweisen. Dagegen wurden Spuren von Ameisensäure und Essigsäure beobachtet.

Das Butterfett ist von andern Fettarten wesentlich unterschieden durch das Auftreten der Glyceride einer Reihe kohlenstoffärmerer flüchtiger Fettsäuren. Hierdurch ist es auch bedingt, dass die Elementarzusammensetzung einen geringeren Kohlenstoff- und etwas höheren Sauerstoffgehalt aufweist, als bei den meisten anderen thierischen Fetten, Talg, Schweinefett etc., welche flüchtige Fettsäuren nur in geringer Menge enthalten. Durch folgende, den Analysen von E. SCHULTZE und REINECKE (12) entnommene Daten möge dies veranschaulicht werden.

	C	H	O
Butterfett	75·63	11·87	12·50 %
Ochsenfett	76·50	11·91	11·59 %
Schweinefett	76·54	11·94	11·52 %.

Das für die Butter charakteristische Auftreten der flüchtigen Fettsäuren bildet ferner eine Handhabe zur Entdeckung einer Verfälschung der Butter mit Talg oder andern thierischen und pflanzlichen Fetten, sowie zur Unterscheidung von natürlicher und künstlicher Butter (s. u.) Es sind besonders zwei Methoden, welche zu dieser Prüfung geeignet sind, jene von HEHNER (und ANGELL) und die von REICHERT, über welche wir unten einige Angaben machen. Beide Methoden zielen dahin, den Antheil der niederen Glieder der homologen Reihe der Fettsäuren, welche durch Flüchtigkeit und grössere Löslichkeit in Wasser von den höheren Gliedern der Reihe unterschieden sind, summarisch quantitativ zu bestimmen. Während HEHNER die Löslichkeit in Wasser benützt, basirt die REICHERT'sche Methode auf der Bestimmung des flüchtigen Antheils der Fettsäuren.

Bei der von HEHNER und ANGELL (13) eingeführten Methode wird zunächst das Butterfett im Wasserbad rein ausgeschmolzen, und nachdem suspendirte Theilchen sich zu Boden gesenkt,

durch ein trocknes Filter im Heisswassertrichter filtrirt. Die numerischen Resultate werden stets auf das reine Butterfett bezogen. Von letzterem werden 3—4 Grm. abgewogen und in einer Abdampfschale durch Erwärmen mit 50 Cc. Alkohol und 1—2 Grm. festen Kalis auf dem Wasserbade verseift. Die Verseifung erfordert mindestens 5 Minuten (13), sicherer ist es, die Einwirkung 15 Minuten (14) dauern zu lassen. Dieselbe ist als gelungen zu betrachten, wenn ein kleiner Wasserzusatz keine oder doch nur eine solche Trübung hervorbringt, welche beim fortgesetzten Erwärmen wieder verschwindet. Die auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedickte Seifenlösung wird in 100—150 Cc. Wasser aufgenommen, die Fettsäuren durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure abgeschieden und noch eine halbe Stunde erwärmt, bis die unlöslichen Fettsäuren als Oel an der Oberfläche schwimmen und die Flüssigkeit sich geklärt hat. Die letztere wird dann durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes, angefeuchtetes Filter von sehr dichtem Filtrirpapier filtrirt und solange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Abtropfende nicht mehr sauer reagirt. Das Filter wird in demselben Becherglas, in welchem es leer getrocknet wurde, wieder getrocknet und gewogen. In der Regel genügt nach gutem Auswaschen zweistündiges Trocknen bei 100° zur Herstellung eines constanten Gewichts. HEHNER und ANGELL geben an, dass nach den in England gemachten Beobachtungen die Gehalte des Butterfettes an unlöslicher Fettsäure von 86·5—87·5 % schwanken, so dass man als obere Grenze 88 % annehmen könne. Dagegen beobachtete FLEISCHMANN und VIETH (15) die Grenzwerthe 85·79—89·73, KRETZSCHMAR (16) 88·8—89·6, KULESCHOFF (17) 87·92—89·72. Demnach kann ein Gehalt von 90 % unlöslicher Fettsäure als obere Grenze für Butterfett angenommen werden (15, 16, 18), so dass auf eine Verfälschung mit fremden Fettarten geschlossen werden darf, wenn ein höherer Gehalt als 90 % an unlöslichen Fettsäuren bei der Analyse gefunden wurde. Zur annähernden Berechnung des Procentgehaltes x einer unächten Butter an fremdem Fett kann die Formel dienen $x = \frac{100(m - a)}{n - a}$, wo m den gefundenen Procentgehalt der Butter an unlöslichen Fettsäuren, a den der Berechnung zu Grund zu legenden Maximalgehalt des ächten Butterfettes an unlöslicher Fettsäure, und n den Durchschnittsgehalt derjenigen Talgsorten und Fettarten an unlöslicher Fettsäure bedeutet, welche als Zusätze Anwendung finden. In Bezug auf letztere liegen eine Anzahl Bestimmungen vor, von welchen wir hier einige mittheilen: Gehalt an unlöslichen Fettsäuren im Rindstalg (Nieren) 95·7 (15), Hammeltalg 95·8 (15), Schweinefett 95·7 (15), 95·5—95·8 (16), Olivenöl 96·1 % (15), Amerikanisches Oleomargarin (s. u. Kunstbutter) 95·5 % (15). Bei derselben Bestimmung ergab ferner das Milchfett der Stute 93 %, der Ziege 88·3 %, des Schafes 87·8 % (15).

Bei der Methode von E. REICHERT (19) werden die durch Verseifung gebildeten, flüchtigen Fettsäuren abdestillirt und durch Titriren alkalimetrisch bestimmt.

2·5 Grm. wasserfreies über Baumwolle filtrirtes Fett werden in einem ERLENMEYER'schen Kölbchen von 150 Cc. Inhalt mit 20 Cc. 80 proc. Weingeist und 1 Grm. festem Kalihydrat versetzt und im Wasserbad behandelt, bis die Masse schmierig wird und nicht mehr schäumt, dann in 50 Cc. Wasser gelöst und die Fettsäuren durch Zusatz von 20 Cc. verdünnter Schwefelsäure (1:10) frei gemacht. Man destillirt dann die flüchtigen Säuren ab, wobei REICHERT, um das Stossen zu verhindern, einen langsamen Luftstrom durch die Flüssigkeit leitet. MEISSL (20) findet es zweckmässig, das Kölbchen mit einigen Hanfkorn grossen Bimsteinstückchen zu beschicken, wodurch ein ruhiges Sieden bewirkt wird. Als Aufsatz verwende man eine einfach gekrümmte, aber weite (3) Destillirröhre. Ist es auch schwierig, durch Destilliren die gesammte Menge flüchtiger Fettsäure zu gewinnen (20), so lassen sich doch durch Innehalten gleicher Verhältnisse, indem man stets dieselbe Menge von Destillat (50 Cc. nach REICHERT) gewinnt, übereinstimmende resp. unter einander vergleichbare Resultate erzielen. Das Titriren des ganzen oder eines aliquoten Theils des filtrirten Destillats geschieht mit $\frac{1}{10}$ Normalalkali und Lakmus, und ist dann als beendigt anzusehen, wenn die blaue Farbe auch nach längerm Schütteln unverändert bleibt. Bei reiner Butter schwankte der Verbrauch an $\frac{1}{10}$ Normalalkali bei 13 Versuchen (19) von 13·0—14·95 Cc. für 2·5 Grm. Butterfett. Der Mittelwerth betrug 14·00 mit einer wahrscheinlichen Abweichung von $\pm 0·45$. AMBÜHL (21) erhielt bei ächter Butter einen Mittelwerth von 14·67 Cc. und Schwankungen von 14·20—15·55 $\frac{1}{10}$ Normalkali. MEISSL (20) brauchte bei Anwendung von 5 Grm. Substanz bei 17 unzweifelhaft echten Buttersorten 27·0

bis 31·5 Cc., im Mittel 28·76 Cc. $\frac{1}{10}$ Normalalkali. MUNIER (34) verwendet zur Zersetzung der Seife Phosphorsäure und giebt an, dass der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren mit der Jahreszeit schwanke. Auf Grund seiner Untersuchungen schlägt er für die Monate October — Februar die (Minimal-) Grenzzahl 10·0 Cc., März, April, 12·1, Mai — Juli 12·4, August, September 11·0 Cc. $\frac{1}{10}$ Normalalkali vor, welche Zahlen also erheblich niedriger liegen, als die der obigen Beobachter. Liegt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren unterhalb einer gewissen, aus vervielfältigten Versuchen abzuleitenden Minimalgrenze, so ist die Butter als mit fremdem Fett vermengt anzusehen, da alle Fette, welche bei der Bereitung von Kunstbutter oder zur Fälschung verwendet werden, einen sehr geringen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren aufweisen, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht. Der besagte Gehalt betrug bei Nierenfett 0·25 (19) (Cc. $\frac{1}{10}$ Normalalkali für 2·5 Gr. Fett), Rindsfett 0·25 (21), Schweinefett 0·30 (19), 0·2 (21, 22), Rüböl 0·25 (19), 0·3 (22), 0·15 (21), entschwefeltes Rapsöl 0·4, Sesamöl 0·35, Olivenöl 0·3, Palmöl 0·5 (22), Cocosnussfett 3·70 (19). Zur Berechnung des Gehalts an reinem Butterfett auf Grund der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren wurde von REICHERT (19) eine Formel aufgestellt, deren Constanten noch einer Correction auf Grund neuer Beobachtungsreihen bedürfen. Auf die Nothwendigkeit sorgfältiger Durchmischung des Butterfettes auch während des Erstarrens vor Entnahme einer Durchschnittsprobe zur Analyse haben MEDICUS und SCHERER (22) aufmerksam gemacht.

Weitere, wenn auch weniger sichere Mittel zur Unterscheidung echter Butter bilden die mikroskopische Prüfung und die Bestimmung des spec. Gew. Unter dem Mikroskop besteht die echte Butter aus zusammenhängenden Massen, in welchen sich schwache Kreise und grössere oder kleinere Tröpfchen wässriger Flüssigkeit erkennen lassen. In der aus saurem Rahm bereiteten Butter soll in den eingeschlossenen Tröpfchen ein Caseingerinnsel wahrzunehmen sein (23). Krystalle zeigen sich im Allgemeinen nicht. Feder- und nadelartige Krystalle sind dagegen in der Kunstbutter und in solcher wahrzunehmen, welche durch Talg oder andere thierische Fette verfälscht ist. Dieselben lassen sich unter dem Mikroskop besonders mit Hilfe der Polarisationsapparate beobachten (24) und bilden daher ein Mittel zur Unterscheidung unechter oder verfälschter Butter (24, 25, 30). Diese Prüfungsmethode ist jedoch nicht ganz sicher, da auch in echter Butter zuweilen Krystalle beobachtet wurden, wie von HASSAL (26) in einer älteren Butter, von ANGELL (27) in reiner Butter aus angebrühtem Rahm, von E. SCHMIDT (28) ebenfalls in reiner Butter. Da das Butterfett ein von andern Fetten differirendes und zwar höheres spec. Gew. hat, so lässt sich auch die Ermittlung des letzteren als ein Hilfsmittel bei der Butterprüfung verwerthen. Da es sich jedoch dabei um die Ermittlung sehr geringer Differenzen handelt, so erfordert diese Prüfung, welche mit dem auf 100° erwärmten geschmolzenen Butterfett vorgenommen wird, sorgfältiges Arbeiten und genaue Ablesung der Aräometer, für welche AD. MAYER eine Verbesserung mittheilte (29). KÖNIGS (31) beobachtete für reines, bei 100° geschmolzenes Butterfett ein spec. Gew. von 0·865—0·868; dagegen bei Rinds- und Hammelfett 0·860; Schmalz 0·861, Pferdefett 0·861, Kunstbutter 0·859. Zu ähnlichen Resultaten gelangte AMBÜHL (21). Bei der Untersuchung darf man nie unterlassen, auch den Wassergehalt der Butter festzustellen, wobei zu beachten, dass ein abnorm hoher Wassergehalt nicht immer als absichtliche Fälschung zu deuten ist, da er ebensowohl die Folge einer fehlerhaften Bearbeitung der Butter sein kann. Die Wasserbestimmung ist um so nothwendiger, als eine mit Wasser stark imprägnirte Butter äusserlich von der gewöhnlichen Butter nur wenig unterschieden ist (32). Die zuweilen vorkommende Verfälschung mit gekochten Kartoffeln, Stärkmehl etc. ist durch mikrochemische Reactionen leicht zu entdecken.

Bez. der Analyse der Butter auf die normalen Bestandtheile muss auf die Handbücher der landwirthschaftlich chemischen und Nahrungsmittelanalyse (vergl. Bd. I, pag. 605), sowie auf die Specialwerke von FLEISCHMANN (l. c. pag. 587) und KIRCHNER (l. c. pag. 609) verwiesen werden.

Die Kunstbutter, welche, falls sie mit diesem Namen in den Handel gebracht wird, ein wohlberechtigtes und zu vielen Zwecken brauchbares, billiges Ersatzmittel der Butter bildet, wird in verschiedener Weise, besonders mit Hilfe des sogen. Oleomargarins hergestellt.

Das letztere wird gewonnen (KIRCHNER l. c. pag. 409), indem man das zuvor zwischen Zahnwalzen zerkleinerte Fett mit Wasser unter Zusatz von Potasche und Schweinemagen bei 45° ausschmilzt. Das flüssige Fett lässt man dann nach Passirung eines Siebes unter Salzzusatz sich klären und hierauf 24 Stunden bei 25° stehen. Das hierbei flüssig bleibende, von dem erstarrten Antheil durch Pressen geschiedene Fett, welches vorwiegend aus Olein besteht, bildet das Oleomargarin, das entweder für sich als Buttterersatzmittel dient oder zur Darstellung der eigentlichen Kunstbutter verwendet wird. Letzteres geschieht durch Vermischen von 50 Klgrm. Oleomargarin, 25 Liter Kuhmilch, 25 Klgrm. Wasser mit 100 Grm. zerkleinerter Milchdrüse, wozu nach Bedürfniss noch Butterfarbe und Cumarin gesetzt wird, um Farbe und Aroma der echten Butter nachzuahmen. Das ganze Gemenge wird im Butterfass gebuttert und die ausgeschiedene Masse dann in derselben Weise wie die echte Butter weiter bearbeitet, gesalzen etc. Aus 83 Klgrm. Rohtalg werden 18 Klgrm. Butter nebst verschiedenen zur Herstellung von Stearinkerzen, Oleinseifen, Glycerin verwerthbaren Abfällen gewonnen.

Die Zusammensetzung der Kunstbutter hinsichtlich Wasser, Fett, Salz ist von der echten Butter wenig zu unterscheiden. Dagegen kann dieselbe durch ihren höheren Gehalt an unlöslichen und geringeren Gehalt an flüchtigen Fettsäuren nach den Methoden von HEHNER und REICHERT von der echten Butter unterschieden werden. FLEISCHMANN und VIETH (15) fanden den Gehalt des Oleomargarins an festen Fettsäuren nach HEHNER = 95·5 %, der Kunstbutter aus Wien = 95·6, dsgl. aus Hamburg 94·9 %; KRETZSCHMAR (16) fand in Kunstbutter 95·1—95·5 % fester, unlöslicher Fettsäure. Nach REICHERT (19) erforderten 2·5 Grm. Fett aus Oleomargarinbutter nur 0·95 Cc. $\frac{1}{10}$ Normalalkali zum Titriren der flüchtigen Fettsäure. Nach AD. MAYER (33) ist die Kunstbutter nahezu ebenso verdaulich als die ächte Butter, jedoch mehr zur Zubereitung von Speisen, als zum Genuss mit Brod oder Kartoffeln geeignet. EMMERLING.

Buttersäure.*) Man kennt zwei einbasische Säuren von der Formel $C_4H_8O_2$, die Buttersäure und die Isobuttersäure.

*) 1) CHEVREUL, Recherches sur les corps gras. Paris 1823. 2) GRÜNZWEIG, Ann. 162, pag. 193. 3) FRANCHIMONT u. ZINCKE, Ann. 163, pag. 193. 4) VAN RENESSE, Ann. 166, pag. 80. 5) ZEISE, Ann. 47, pag. 212. 6) SULLIVAN, Jahresber. 1858, pag. 280; VOHL, Ann. 109, pag. 200. 7) ANDERSON, Jahresber. 1866, pag. 310. 8) MARSSON, Jahresber. 1850, pag. 494. 9) REDTENBACHER, Ann. 59, pag. 41. 10) BOUIS, Ann. 80, pag. 303. 11) BUCKTON, Jahresber. 1857, pag. 303. 12) NEDBAUER, Ann. 106, pag. 59. 13) SCHARLING, Ann. 46, pag. 236. 14) LIEBIG, Ann. 57, pag. 127. 15) GUCKELBERGER, Ann. 64, pag. 39. 16) ERLENMEYER u. WANKLYN, Ann. 135, pag. 129. 17) BLYTH, Ann. 70, pag. 73. 18) SEEKAMP, Ann. 133, pag. 254. 19) BULK, Ann. 139, pag. 62. 20) BERTHELOT, Ann. 147, pag. 376. 21) WURTZ, GMELIN-KRAUT, Handb., Suppl. 2, pag. 786. 22) REBLING, Jahresber. 1857, pag. 402. 23) NÖLLNER, Ann. 38, pag. 299; NICKLES, Ann. 61, pag. 343; LIMPRICHT u. USLAR, Ann. 94, pag. 321. 24) PELOUZE u. GELIS, Ann. 47, pag. 241. 25) LERCH, Ann. 49, pag. 216. 26) SCHÖYEN, Ann. 130, pag. 233. 27) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 138, pag. 218. 28) GEUTHER u. FRÖLICH, Ann. 202, pag. 305. 29) LINNEMANN u. ZOTTA, Ann. 161, pag. 175. 30) BENSCH, Ann. 61, pag. 174. 31) STICHT, Jahresber. 1868, pag. 522. 32) LINNEMANN, Ann. 160, pag. 224. 33) GRILLONE, Ann. 165, pag. 127. 34) LIEBEN u. ROSSI, Ann. 158, pag. 145. 35) VEIEL, Ann. 148, pag. 167. 36) HECHT, Ber. 11, pag. 1053. 37) DESSAIGNES, Ann. 74, pag. 361. 38) FRIEDEL u. MACHUCA, Ann. 120, pag. 283. 39) BERTHELOT, Ann. Suppl. 6, pag. 184; PHIPSON, Jahresber. 1862, pag. 247. 40) ERLENMEYER, Ann. 181, pag. 126. 41) KOPP, Ann. 95, pag. 315; KAHLBAUM, Ber. 12, pag. 344. 42) KRÄMER u. GRODSKY, Ber. 11, pag. 1356. 43) LINNEMANN, Ann. 162, pag. 42. 44) SILVA, Ann. 153, pag. 136. 45) LIEBEN u. ROSSI, Ann. 158, pag. 170; LINNEMANN, Ann. 161, pag. 195. 46) DELFFS, Ann. 92, pag. 277. 47) DOLLFUS, Ann. 131, pag. 285. 48) LOIR, Ber. 12, pag. 2377. 49) LIEBEN, Wien. Monatshefte 1, pag. 919. 50) Ueber Löslichkeit von buttersaurem Kalk vergleiche HECHT, Ann. 213, pag. 65. 51) S. u. A. CHEVREUL, Recherches etc., BROMEIS, Ann. 42, pag. 66; PELOUZE u. GÉLIS, Ann. 47, pag. 241; LERCH, Ann. 49, pag. 216; REDTENBACHER, Ann. 49, pag. 218; CHANEEL, Ann. 60, pag. 319; MARKOWNIKOFF, Ann. 138, pag. 361; POPP, Ann. 131, pag. 200; LAROQUE, Jahresber. 1847/48, pag. 555; BULK, Ann. 139, pag. 66; v. ALTH, Ann. 91, pag. 176;

Die Buttersäure (Normale Buttersäure, Gährungsbuttersäure, Butyrylsäure), $CH_3CH_2CH_2COOH$, wurde von CHEVREUL (1818) als Produkt

WÖHLER, Ann. 94, pag. 44; GRÜNZWEIG, Ann. 162, pag. 193; LINNEMANN u. ZOTTA, Ann. 161, pag. 177; FITZ, Ber. 13, pag. 1314; HECHT, Ann. 213, pag. 65; LIEBEN, Wien. Monatsh. 1, pag. 919. 52) GERHARDT, Ann. 87, pag. 71. 53) LINNEMANN, Ann. 161, pag. 178. 54) BRÜHL, Ann. 203, pag. 19. 55) FREUND, Ann. 118, pag. 35. 56) BERTHELOT, Jahresber. 1857, pag. 344. 57) CAHOURS, daselbst. 58) GERHARDT, Ann. 87, pag. 155. 59) SCHÜTZENBERGER, Jahresber. 1862, pag. 248. 60) SAYTZEFF, Jahresber. 1869, pag. 514. 61) BRODIE, Jahresber. 1863, pag. 318. 62) A. W. HOFMANN, Ber. 15, pag. 979—982. 63) CHANEEL, Ann. 52, pag. 294. 64) BUCKTON u. A. W. HOFMANN, Jahresber. 1856, pag. 516. 65) ULRICH, Ann. 109, pag. 280. 66) MARKOWNIKOFF, Zeitschr. 1868, pag. 621. 67) BELBIANO, Ber. 10, pag. 1749; 11, pag. 348. 68) KARETNIKOFF, Ber. 12, pag. 1488. 69) PINNER, Ber. 12, pag. 2056. 70) BRÜHL, Ann. 203, pag. 27. 71) PELOUZE u. GÉLIS, GMELIN, Handb., Bd. V, pag. 280. 72) Dieselben, GMELIN, Handb., Bd. V, pag. 281. 73) KRÄMER u. PINNER, Ber. 3, pag. 389. 74) JUDSON, Ber. 3, pag. 785. 75) PINNER, Ber. 8, pag. 1564. 76) GARZAROLLI-THURNLAK, Ann. 182, pag. 181. 77) KAHLBAUM, Ber. 12, pag. 2337. 78) SARNOW, Ann. 164, pag. 93. 79) BORODINE. Ann. 119, pag. 121. 80) GORUP-BESANEZ u. KLINCKSIECK, Ann. 118, pag. 248. 81) NAUMANN, Ann. 119, pag. 115. 82) SCHNEIDER, Ann. 120, pag. 279; Suppl. 2, pag. 70. 83) FRIEDEL u. MACHUCA, Ann. 120, pag. 279; Suppl. 2, pag. 70. 84) TUPOLEFF, Ann. 171, pag. 248. 85) YOUNG, Ann. 216, pag. 39. 86) WISLICENUS u. URECH, Ann. 165, pag. 93. 87) HEMILIAN, Ann. 174, pag. 322. 88) CAHOURS, Ann. Suppl. 2, pag. 76. 89) KÖRNER, Ann. 137, pag. 233. 90) BULK, Ann. 139, pag. 68. 91) MICHAEL u. NORTON, Jahresber. 1880, pag. 790. 92) LIMPRICHT u. DELBRÜCK, Ann. 165, pag. 296. 93) SARNOW, Ann. 164, pag. 105. 94) PINNER, Ber. 8, pag. 1324. 95) FITTIG u. ALBERTI, Ber. 9, pag. 1194. 96) HELL, Ber. 6, pag. 28. 97) MARKOWNIKOFF, Ann. 182, pag. 329. 98) Ders., Ann. 153, pag. 240. 99) HEMILIAN, Ann. 176, pag. 1. 100) BERTHELOT, GMELIN-KRAUT, Handb., Suppl. 2, pag. 848. 101) DESSAIGNES, Ann. 82, pag. 234. 102) HOFMANN u. BUCKTON, Ann. 100, pag. 152. 103) DUVILLIER, Ann. chim. phys. [5] 20, pag. 188. 104) BALBIANO, Ber. 13, pag. 312. 105) DUVILLIER, Ber. 12, pag. 1210. 106) ERLENMEYER, Ber. 10, pag. 636. 107) FITTIG u. THOMSEN, Ann. 200, pag. 83. 108) KASCHIRSKI, Ber. 14, pag. 2065. 109) C. KOLBE, Ber. 15, pag. 2246. 110) WLEÜGEL, Ber. 15, pag. 1057. 111) REDTENBACHER, Ann. 57, pag. 177. 112) SIGEL, Ann. 170, pag. 345. 113) FITTIG, KOPP u. KÖBIG, Ann. 195, pag. 83, 95. 114) SCHMIDT u. BERENDES, Ber. 10, pag. 835. 115) KELBE, Ber. 13, pag. 1157. 116) BRIEGER, Ber. 10, pag. 1027. 117) ERLENMEYER, Jahresbericht 1864, pag. 489. 118) MARKOWNIKOFF, Jahresber. 1865, pag. 318; Ann. 138, pag. 361. 119) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 138, pag. 337. 120) FITTIG u. PAUL, Ber. 9, pag. 122. 121) GEROMONT, Ber. 5, pag. 492. 122) LINNEMANN, Ann. 162, pag. 9. 123) POPOFF, Zeitschr. f. Ch. 1871, pag. 4; ERLENMEYER u. GRÜNZWEIG, Ber. 3, pag. 899; Ann. 162, pag. 209; SCHMIDT u. MÜNDE, Ber. 7, pag. 1363. 124) RICHARD MEYER, Ber. 11, pag. 1787. 125) KRAFFT u. CHAPPUIS, Ber. 9, pag. 1088. 126) Vergl. MARKOWNIKOFF, Ann. 138, pag. 369; LINNEMANN, Ann. 162, pag. 9; GRÜNZWEIG, Ann. 162, pag. 209; R. MEYER, Ber. 11, pag. 1790; FITZ, Ber. 13, pag. 1316. 127) PIERRE u. PUCHOT, Ann. 163, pag. 272. 128) Dieselb., Ann. 163, pag. 283. 129) Dieselb., Ann. 163, pag. 288. 130) URECH, Ber. 13, pag. 1693. 131) MARKOWNIKOFF, Zeitschr. f. Ch. 1866, pag. 501. 132) BRÜHL, Ann. 203, pag. 20. 133) PRIANICHNIKOFF, Jahresber. 1871, pag. 421. 134) MORITZ, Ber. 14, pag. 523. 135) LETTS, Ber. 5, pag. 672. 136) MÜNCH, Ann. 180, pag. 340. 137) A. W. HOFMANN, Ber. 15, pag. 979—982. 138) Ders., Ber. 15, pag. 755, 139) HENRY, Bull. soc. ch. 26, pag. 24. 140) BALBIANO, Ber. 11, pag. 1693. 141) GOTTLIEB, Jahresber. 1873, pag. 566; 1875, pag. 529. 142) MORAWSKI, Jahresber. 1875, pag. 541. 143) MARKOWNIKOFF, Ann. 153, pag. 229. 144) HELL u. WALDBAUER, Ber. 10, pag, 448. 145) MARKOWNIKOFF, Ann. 182, pag. 336. 146) FITTIG, PAUL u. ENGELHORN, Ann. 200, pag. 65. 147) CAHOURS, Ann. Suppl. 2, pag. 349. 148) FITTIG u. PAUL, Ann. 188, pag. 58; vergl. Ann. 200, pag. 67. 149) URECH, Ann. 164, pag. 268. 150) HEINTZ, Ann. 192, pag. 339. 151) Ders., Ann. 198, pag. 42. 152) TIEMANN u. FRIEDLÄNDER, Ber. 14, pag. 1970. 153) KACHLER, Wiener Monatsh. 2, pag. 562. 154) KASCHIRSKI,

der Verseifung der Kuhbutter entdeckt (1). Seitdem ist sie vielfach als Produkt der Lebensthätigkeit von Pflanzen und Thieren sowohl, als auch als Zetsetzungsprodukt von pflanzlichen und thierischen Substanzen ausserhalb des Organismus aufgefunden worden. Jedoch bleibt es dahingestellt, ob in allen Fällen die als Buttersäure angesprochene Säure in der That die normale oder die ihr sehr ähnliche unten zu beschreibende Isobuttersäure gewesen ist (2). Man fand sie in den Früchten des Seifenbaums, in den Tamarinden, unter den flüchtigen Säuren des Crotonöls, im Leberthran, in der Fleischflüssigkeit der Säugethiere, in der Milzflüssigkeit, im Schweisse, in der Flüssigkeit, welche mehrere Laufkäfer durch den After ausspritzen (in Betr. der Literatur vergl. GRÜNZWEIG, Ann. 62, pag. 194), in den menschlichen Fäces, in den Excrementen fleischfressender Vögel, im Schlangenkoth (22) (116). Sie findet sich in den thierischen und pflanzlichen Produkten theils in freiem Zustand, theils in Form von Estern, so z. B. in der Kuhbutter als Buttersäure-Glycerinester, im Heracleumöl als Buttersäure-Hexylester (3), in den Früchten von *Pastinaca sativa* als Buttersäure-Octylester (4).

Buttersäure tritt häufig als Produkt der Gährung und Fäulniss auf. So bildet sie sich bei der durch faulen Käse (24) und verschiedene andere Körper eingeleiteten Gährung des Zuckers in Gegenwart einer Base, bei der Fäulniss resp. Gährung von Kartoffelkleie, diabetischem Harn, Fibrin, Casein, Fleisch (163), Erbsen und Linsen, Hefe, der Runkelrübenschlempe, des Weizenmehles u. s. w. (in Betr. d. Literatur vergl. GRÜNZWEIG, Ann. 162, pag. 195), bei der Schizomycetengährung verschiedener Oxysäuren, wie Weinsäure (23), Aepfelsäure (LIEBIG), Milchsäure (s. unten), Glycerinsäure, und mehratomiger Alkohole, wie Glycerin, Erythrit (FITZ). Sie entsteht bei der trockenen Destillation von Tabak (5), Torf (6), Holz (7) (42), und Bernstein (8).

Buttersäure tritt häufig als Oxydationsprodukt von hochmolekularen Fettsäuren, Säuren des Oelsäurereihe und vielen anderen hochmolekularen Verbindungen auf. So entsteht sie z. B. bei der Oxydation von Oelsäure (9), Caprylalkohol (10), von chinesischem Wachs (11) mit Salpetersäure, von Valeriansäure mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung (12), von Butylmethylcarbinol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure (16). Sie bildet sich beim Behandeln von Aethal und Palmitinsäure mit Kalikalk (13), beim Schmelzen von Casein mit Kali (14), beim Behandeln von Casein, Albumin, Fibrin und Leim mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure (15) u. s. w. Normale Buttersäure entsteht bei der Oxydation des Coniins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure (17) (2), bei der Einwirkung des Sonnenlichts auf eine wässrige Lösung von Brenzweinsäure in Gegenwart von Uranoxyd (18), bei der Reduction der Crotonsäure mit Natriumamalgam (19) und von Bernsteinsäure mit Jodwasserstoff (20), bei der Oxydation des Butylalkohols (21).

Die Zusammensetzung der Buttersäure wurde von PELOUZE und GÉLIS (24) und von LERCH (25) richtig ermittelt, synthetisch wurde die Säure zuerst von SCHÖYEN (26) durch Synthese des Butylalkohols aus Diäthyl und Oxydation des-

Ber. 14, pag. 2064. 155) FITTIG u. KRUSEMARK, Ann. 206, pag. 14. 156) SWARTS, Jahresber, 1873, pag. 583. 157) BERTHELOT u. LUCA, Ann. 100, pag. 360; CAHOURS u. A. W. HOFMANN, Ann. 102, pag. 296. 158) LOURENÇO, Ann. 114, pag. 122. 159) WURTZ, GMELIN-KRAUT, Handb., Suppl. 2, pag. 808. 160) SIMPSON, Ann. 113, pag. 117, 118. 161) BERTHELOT, GMELIN-KRAUT, Handb. Suppl. 2, pag. 811. 162) TRUCHOT, Ann. 138, pag. 298. 163) GAUTIER und ETARD, Ber. 16, pag. 2527. 164) FRIEDRICH, Ann. 219, pag. 371. 165 NATTERER, Wiener Monatshefte 4, pag. 551. 166) JAHN, Wiener Monatshefte 1, pag. 703.

selben hergestellt. Seitdem hat man die Buttersäure synthetisch erhalten durch Zersetzen des aus Jodäthyl und Natriumacetessigester dargestellten Aethylacetessigesters (s. Bd. I., pag. 17) (27), aus Butyronitril mit alkoholischem Kali (29), durch Behandeln eines Gemenges von Natriumäthylat und essigsaurem Natrium mit Kohlenoxyd bei höherer Temperatur (28), bei der Einwirkung von Kalk auf Essigester (Lyubawin).

Darstellung. Wie PELOUZE und GÉLIS (24) zeigten, kann man Zucker durch Gährung in Buttersäure überführen. Dabei entsteht zunächst Milchsäure, welche unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff in Buttersäure übergeht ($2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 4H$). Nach BENSCH (30) verfährt man am besten folgendermaassen: Man löst 3 Klgrm. Rohrzucker und 15 Grm. Weinsäure (zur Ueberführung des Rohrzuckers in Glykose) in 13 Klgrm. siedendem Wasser und lässt mehrere Tage stehen, setzt hierauf ca. 120 Grm. alten, stinkenden Käse, welchen man in 4 Klgrm. abgerahmter, geronnener, saurer Milch vertheilt hatte, sowie 1½ Klgrm. Schlemmkreide hinzu und lässt bei 30—35° gähren, indem man täglich mehrere Male gut umrührt. Nach 8—10 Tagen erstarrt die ganze Masse zu einem steifen Brei von milchsaurem Kalk ($\underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Milchsäure}}{2C_3H_6O_3}$). Lässt man länger stehen, so wird die Masse wieder dünnflüssiger, und nach 5—6 Wochen ist die Milchsäure in Buttersäure übergegangen. Sobald die Gährung beendigt ist, was man an dem Aufhören der Gasentwicklung bemerkt, mischt man die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen kalten Wassers, versetzt mit einer Lösung von 4 Klgrm. krystallisirter Soda und dampft das Filtrat vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk bis auf 5 Klgrm. ein. Hierauf wird die Buttersäure durch vorsichtigen Zusatz von 5½ Klgrm. Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser) in Freiheit gesetzt. Nach dem Abtrennen der Oelschicht durch den Scheidetrichter wird zur Gewinnung der gelösten Säure die wässrige Lösung destillirt und das Destillat nach dem Abstumpfen mit Soda eingedampft. Man scheidet die Buttersäure aus dem Natriumsalz mit Schwefelsäure ab und unterwirft die Gesammtmenge der fractionirten Destillation, nachdem man auf je 1 Klgrm. 30 Grm. Schwefelsäure zugefügt hat, um die Abscheidung wasserfreien Glaubersalzes, welches heftiges Stossen veranlassen würde, zu vermeiden. Die rectificirte, noch wasserhaltige Buttersäure unterwirft man nach dem Zusammenstehen mit geschmolzenem Chlorcalcium einer nochmaligen fractionirten Destillation. Die Hauptfraction, von ca. 155—165° siedend, enthält die Buttersäure neben etwas Essigsäure (32, 33) und Capronsäure (31). Durch sehr häufiges Fractioniren kann man die Buttersäure rein erhalten (32). Einfacher gelangt man zum Ziele durch Lösen der Hauptfraction in Wasser (wobei Capronsäure, wenn solche noch zugegen, zurückbleibt und getrennt werden kann) und Sättigen der Lösung mit Kalkmilch. Beim Abdampfen scheidet sich der buttersaure Kalk wie Schaum an der Oberfläche ab und kann abgeschöpft werden. Man fährt mit dem Abdampfen und Abschöpfen je nach dem Grade der Reinheit der angewandten Buttersäure mehr oder minder lange fort. Die letzten Mutterlaugen geben in der Regel kein reines Produkt mehr. Durch starke Säuren wird aus dem Kalksalz die Buttersäure abgeschieden (34).

Für die Ueberführung in Buttersäure können selbstverständlich auch Zucker liefernde, wie z. B. stärkehaltige Materialien verwandt werden; auch statt des Käse kann man andere Substanzen, wie z. B. Fleisch, Ackerkrume u. s. w. in die in Gährung zu versetzende Lösung bringen. Bei dem beschriebenen Verfahren werden selbstverständlich die verschiedensten Arten von Gährungserzeugern zugeführt. Daher wird die Gährung theilweise auch in anderer als der gewünschten Richtung verlaufen. FITZ (Ber. 11, pag. 52) hat daher vorgeschlagen, eine Aussaat von reinen Spaltpilzen zu verwenden. 2 Liter Wasser werden auf 40° erwärmt, 100 Grm. Kartoffelstärke, 0·1 Grm. phosphorsaures Kali, 0·02 Grm. schwefelsaure Magnesia, 1 Grm. Salmiak und 50 Grm. kohlensaurer Kalk zugefügt und eine Spur von *Bacillus subtilis* eingetragen. Nach 10tägigem Stehen bei 40° lässt sich Stärke nicht mehr nachweisen, es bleiben nur Reste von Cellulose-Skeletten. Man erhält 1 Grm. Alkohol, 34·7 Grm. Buttersäure, ca. 5·1 Grm. Essigsäure und 0·33 Grm. Bernsteinsäure. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Stärkegährung durch den *Bacillus subtilis* die Buttersäure direkt entsteht, ohne dass Milchsäure sich als Zwischenprodukt bildet (FITZ a. a. O.).

Die reine Buttersäure ist eine bei 163·2° (corrig.) siedende, im conc. Zustand der Essigsäure ähnlich, im verdünnten unangenehm ranzig riechende Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrt und bei ca. 0° schmilzt. Spec. Gew. 0·958 bei 14° (32). Sie ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar; aus ihren wässrigen Lösungen wird sie durch lösliche Salze sowie starke Säuren ölig abgeschieden. Bei der Oxydation der Buttersäure mit Braunstein und Schwefelsäure treten Buttersäureäthyl- und Propylester auf (35), bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Kohlensäure (2, 36) und beim Behandeln mit conc. Salpetersäure (37) oder mit Brom bei höherer Temperatur (38) oder mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung (39) u. a. Bernsteinsäure. Durch Jodwasserstoffsäure wird Buttersäure zu Butan reducirt (Berthelot). Bildet mit saurem schwefligsaurem Natron eine unter 20° beständige Doppelverbindung (48). Ebenso bildet sie mit Chlorcalcium eine nach der Formel $CaCl_2 \cdot 2C_4H_8O_2 + 2H_2O$ zusammengesetzte Verbindung, welche durch Wasser zersetzt wird und über Schwefelsäure im Exsicator in $CaCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ übergeht (49). Verhalten gegen Zinkstaub (166).

Die Salze der Buttersäure (51) sind in Wasser und meist auch in Alkohol löslich. Manche werden von Wasser schwer benetzt und zeigen daher, auf Wasser geworfen, eine rotirende Bewegung wie Campher. Trocken sind sie geruchlos, feucht riechen sie schwach nach Buttersäure. Die Alkalisalze sind zerfliesslich. Von anderen Salzen seien die folgenden erwähnt:

Buttersaures Strontium, $\begin{matrix} C_3H_7COO \\ C_3H_7COO \end{matrix} \!\!>\! Sr + H_2O$. Abgeplattete, durchsichtige, monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 4° 35·6 Thle. (Chevreul), bei 20° 39·2 Thle. und bei 22° 40·2 Thle. krystallwasserhaltiges Salz. Verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Buttersaures Calcium, $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$. Für die Buttersäure besonders charakteristisches Salz. Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in rhombischen Blättchen. In warmem Wasser weniger löslich als in kaltem (Chevreul). Die kaltgesättigte Lösung lässt beim Erhitzen das Salz in Form keilförmiger, rhombischer Prismen fallen. Die Ausscheidung beginnt bereits bei 30° und schliesslich erscheint die ganze Masse zu schuppigen Krystallen erstarrt. Eine nicht ganz gesättigte Lösung scheidet erst dann Krystalle aus, wenn die überschüssige Menge Wasser durch Abdampfen entfernt ist, und zwar reichen schon geringe Mengen Wasser hin, die Ausscheidung zu verhindern. Die in verschiedener Art gebildeten Krystalle enthalten immer 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 100° verlieren. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 19·06 Thle. (Chevreul), bei 22° 19·61 Thle. krystallwasserhaltiges Salz (50). Durch Erwärmen der wässrigen, gesättigten Lösung verwandelt sich das buttersaure Calcium mit der Zeit z. Th. in isobuttersaures Calcium (40). — Beim Verdunsten einer Lösung von Chlorcalcium in reiner Buttersäure über Schwefelsäure und Kalk bilden sich Krystalle einer Verbindung $CaCl_2 \cdot Ca(C_4H_7O_2)_2 + 4C_4H_8O_2$ (49).

Buttersaures Silber, C_3H_7COOAg. Krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in dendritenartig gruppirten Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in monoklinen Prismen. Ist die Säure durch Essigsäure verunreinigt, so bilden sich moosartige Verzweigungen, welche zu Kugeln gruppirt erscheinen. Ist eine Säure von höherem Molekulargewicht zugegen, so bilden sich mehr warzige Formen. Schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem löslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0·413 Thle. Salz.

Buttersaures Zink, $(C_4H_7O_2)_2Zn + 2H_2O$. Durchsichtige, abgeplattete, monokline Prismen, welche beim Liegen an der Luft verwittern und ihr Krystallwasser über Schwefelsäure vollständig verlieren. Die wässrige Lösung lässt beim Erwärmen ein basisches Salz fallen (Chevreul). Beim Trocknen bei 100° geht neben dem Krystallwasser allmählich Buttersäure weg. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 10·7 Thle. krystallwasserhaltiges Salz (2).

Buttersäure-Methylester, $CH_3CH_2CH_2COOCH_3$. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Buttersäure und Methylalkohol oder

durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von Buttersäure erhalten. Siedep. 102° (24). Spec. Gew. 0·9475 bei 4° (41, 42).

Buttersäure-Aethylester, $CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5$, bildet sich, wenn man Jodäthyl auf das Einwirkungsprodukt von Natrium auf Essigester reagiren lässt (s. Bd. I., pag. 11), und kann dem Methylester analog dargestellt werden (24, 25). — Angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 121·1° (corr.) (29).

Seine Lösung in Weingeist bildet als Ananasessenz *(pine-apple oil)* ein Handelsprodukt und findet zum Aromatisiren schlechter Rumsorten und anderer Getränke, von Confituren, in der Parfumerie u. s. w. Verwendung. Ein noch mit etwas Essigester versetztes Produkt ist die sogenannte Erdbeeressenz. Technisch verwendet man wohl meist zur Herstellung dieser Essenzen das Gemenge von Estern, welches man durch Aetherificiren der beim Verseifen der Butter oder bei der Gährung von Johannisbrod entstehenden Säuren erhält.

Buttersäure-Propylester, $C_4H_7O_2 \cdot C_3H_7$. Siedep. 143·4° (corr.) (43).

Buttersäure-Isopropylester, $C_4H_7O_2 \cdot C_3H_7$. Siedep. 128°, spec. Gew. 0·8652 bei 13°, 0·8787 bei 0° (44).

Buttersäure-Butylester, $C_4H_7O_2 \cdot C_4H_9$. Siedep. 165°, spec. Gew. 0·8885 bei 0°, 0·8717 bei 20°, 0·8579 bei 40°, bez. auf Wasser von gleichen Temperaturen, 0·876 bei 12° (45).

Buttersäure-Isobutylester, $C_4H_7O_2 \cdot C_4H_9$. Siedep. 150—153°, spec. Gew. 0·8798 bei 0°, 0·8664 bei 16°, 0·8184 bei 98·4°, bez. auf Wasser von gleichen Temperaturen (2).

Buttersäure-Amylester, $C_4H_7O_2 \cdot C_5H_{11}$ (aus Gährungsamylalkohol). Siedep. 176°, spec. Gew. 0·852 bei 15°, bez. auf Wasser von 15° (46).

Buttersäure-Hexylester, $C_4H_7O_2 \cdot C_6H_{13}$. Aus Heracleumöl. Siedep. 201—206° (3).

Buttersäure-Octylester, $C_4H_7O_2 \cdot C_8H_{17}$. Aus den Früchten von *Pastinaca sativa.* Siedep. 244—245°, spec. Gew. 0·8752 bei 0°, 0·8692 bei 15°, 0·8575 bei 30° (4).

Buttersäure-Cetylester, $C_4H_7O_2 \cdot C_{16}H_{33}$. Siedep. 260—270°, Schmp. 20°, spec. Gew. 0·856 bei 20° (47).

Buttersäure-Allylester, $C_4H_7O_2 \cdot C_3H_5$. Siedep. ca. 140—145° (157).

Monobuttersäure-Aethylenester, $C_2H_4(OH) \cdot C_4H_7O_2$. Siedep. ca. 220° (158).

Buttersäure-Aethylenester, $C_2H_4(C_4H_7O_2)_2$. Siedep. 240°, spec. Gew. 1·024 bei 0° (159).

Buttersäureester des Aethylenchlorhydrins, $C_4H_7O_2 \cdot CH_2CH_2Cl$. Aus Buttersäure, Glycol und Salzsäuregas. Siedep. ca. 190°, spec. Gew. 1·0854 bei 0° (160).

Buttersäure-Essigsäure-Aethylenester, $\begin{matrix} C_4H_7O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix} > C_2H_4$. Siedep. 208—215° (160) (158).

Monobuttersäure-Glycerinester (Monobutyrin), $C_4H_7O_2 \cdot C_3H_5(OH)_2$. Spec. Gew. 1·088 bei 17° (161).

Dibuttersäure-Glycerinester (Dibutyrin), $(C_4H_7O_2)_2C_3H_5OH$. Siedet bei 320° unter theilweiser Zersetzung. Spec. Gew. 1·081 bei 17°. Mit Ammoniak liefert es Butyramid (161).

Buttersäure-Glycerinester (Tributyrin), $(C_4H_7O_2)_3C_3H_5$. Spec. Gew. 1·056 bei 8° (161).

Buttersäureester des Dichlorhydrins, $C_4H_7O_2 \cdot C_3H_5Cl_2$. Siedep. 226—227° (bei 738 Bar.); spec. Gew. 1·194 bei 11° (162).

Butyrylchlorid, $CH_3CH_2CH_2COCl$ (52). Man erhitzt 1 Aequ. Phosphortrichlorür mit 2 Aequ. Buttersäure, wovon man zweckmässig nicht mehr als 180 Grm. auf einmal anwendet, 6 Stunden im Wasserbade. Nach je zwei Stunden giesst man von dem sich bildenden Syrup ab, destillirt schliesslich im Oelbade bei 100—130° und unterwirft das Produkt der fractionirten Destillation.

Siedep. 100—101·5° (53), spec. Gew. 1·0277 bei 20° gegen Wasser von 4° (54). Wird von Natriumamalgam in Gegenwart von Buttersäure zu Butylalkohol reducirt (60) (53).

Lässt man auf das Chlorid Natriumamalgam einwirken, so bildet sich

Dibutyryl, $C_3H_7CO \cdot COC_3H_7$, welches auch in kleiner Menge neben Buttersäureäther

und Chloräthyl entsteht, wenn man eine ätherische Lösung des Chlorids auf Zink reagiren lässt. Das Dibutyryl ist eine zwischen 245 und 260° nicht ganz unzersetzt destillirende Flüssigkeit, welche sich mit Kalilauge unter Bildung von Buttersäure und einer esterartig riechenden Substanz zersetzt (55).

Butyrylbromid, C_4H_7OBr. Aus Bromphosphor und Buttersäure. Siedepunkt gegen 128° (56).

Butyryljodid, C_4H_7OJ. Aus Jodphosphor und buttersaurem Kalium (57). Siedep. 146—148°.

Butyrylcyanid, $CH_3CH_2CH_2CO \cdot CN$. Aus Butyrylchlorid und Cyansilber. Siedep. 133—137°. Gleichzeitig bildet sich Dibutyryldicyanid (Siedep. 232° bis 235°) (134).

Buttersäureanhydrid, $\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_4H_7O \end{matrix} > O$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Benzoylchlorid auf buttersaures Natrium (58) und von Butyrylchlorid auf buttersauren Kalk. Am besten stellt man es aus Butyrylchlorid und Buttersäure dar (53). — Siedep. 191—193°, spec. Gew. 0·978 bei 12·5°. Mischt sich nicht mit Wasser, wird aber von Wasser allmählich in Buttersäure übergeführt. Natriumamalgam reducirt das Buttersäureanhydrid zu Butylalkohol (53).

Behandelt man dasselbe bei guter Kühlung mit Unterchlorigsäureanhydrid, so bildet sich buttersaures Chlor, C_3H_7COOCl, eine gelbliche, in der Wärme verpuffende, am Licht sich langsam zersetzende Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Brom in buttersaures Brom (farblos, explosiv) und von Jod in buttersaures Jod, $(C_4H_7O_2)_3J$, übergeht. Dieses entsteht auch beim Vermischen von Chlorjod mit buttersaurem Natron, Kali oder Zink, krystallisirt aus Essigsäureanhydrid in weissen Nadeln, ist am Licht unveränderlich und zersetzt sich in der Wärme in Jod, Kohlensäure und Buttersäure-Propylester (59).

Butyrylsuperoxyd, $(C_4H_7O)_2O_2$. In Wasser wenig lösliches Oel (61).

Butyramid, $C_3H_7CONH_2$, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Ester der Buttersäure (63) (100) und von Buttersäure und concentrirter Schwefelsäure auf Rhodankalium (99). Wird am besten durch 5—6 stündiges Erhitzen von trockenem buttersaurem Ammoniak auf 230° und nachherige Destillation des Produktes hergestellt (62). Schmp. 115° (63); Siedep. 216° (64). — Quecksilberbutyramid (101).

Thiobuttersäure, C_3H_7COSH. Aus Buttersäure und Phosphorpentasulfid. Unerträglich riechende Flüssigkeit, gegen 130° siedend. — Thiobuttersaures Blei, $(C_3H_7COS)_2Pb$ (65).

α-Chlorbuttersäure, $CH_3CH_2CHClCOOH$. Durch Einleiten von Chlor in kochendes, mit Jod versetztes Butyrylchlorid erhält man Chlorbutyrylchlorid (Siedep. 129—132°; spec. Gew. 1,257 bei 17°), welches beim Erhitzen mit Wasser die α-Chlorbuttersäure als schweres Oel und beim Behandeln mit absolutem Alkohol den α-Chlorbuttersäureester, $CH_3CH_2CHClCOOC_2H_5$, eine bei 156—160° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,063 bei 17,5°, liefert. Beim Kochen mit Barytwasser erhält man aus diesen Körpern α-Oxybuttersäure (98).

β-Chlorbuttersäure, $CH_3CHClCH_2COOH$. Erhalten bei der Einwirkung von Chlor auf Buttersäure im Sonnenlicht oder in Gegenwart von Jod (66, 67), bei der Oxydation des Chlorbuttersäurealdehydes, welcher bei der Einwirkung von Salzsäure auf Crotonaldehyd entsteht (68), aus Cyanallyl und Salzsäure (69). — Schmp. 98—99° (66). Bildet ein leicht zersetzliches krystallinisches Silbersalz (69). — Der Aethylester, welcher durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas gewonnen werden kann, siedet bei 168—169° (bei 741 Millim. Druck), hat das spec. Gew. 1·0517 bei 20° gegen Wasser von 4°

und wird von Kalihydrat oder Barytwasser in Crotonsäure und Oxybuttersäure übergeführt (67). Er bildet sich auch beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Crotonsäure neben Crotonsäureester (70) (vergl. 99).

Dichlorbuttersäure, $C_3H_5Cl_2COOH$, entsteht, wenn man trockenes Chlor im Sonnenlicht durch Buttersäure leitet. — Zähe Flüssigkeit (71). — Dichlorbuttersäureäthylester, $C_3H_5Cl_2COOC_2H_5$ (72).

α-β-Dichlorbuttersäure, $CH_3CHClCHClCOOH$. Beim Einleiten von trocknem Chlor in Crotonsäure, $CH_3CH=CHCOOH$, erhält man eine zähe, gelbliche Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation unter Salzsäureabspaltung und Bildung von Chlorcrotonsäuren zersetzt (164).

Trichlorbuttersäure, $CH_3CHClCCl_2COOH$, (früher unter dem Namen Trichlorcrotonsäure (73, 74) beschrieben), entsteht bei der Oxydation von Butylchloral, $C_3H_4Cl_3 \cdot COH$ (s. Bd. I., pag. 198) mit Salpetersäure (73, 74, 76), Chlor in wässriger Lösung oder chlorsaurem Kalium und Salzsäure (76). — Schmelzpunkt 60° (77), Siedep. 236—238° (74). Die Säure nimmt 33% Wasser auf; 1 Th. löst sich in 25 Thln. Wasser (74). Durch Behandeln mit Zink und Salzsäure (74), mit Zinkstaub und Wasser (78), sowie beim Erhitzen mit pulverförmigem Silber auf ca. 160° (75) geht sie in α-Monochlorcrotonsäure über, aus welcher durch Chloriren wieder Trichlorbuttersäure entsteht (75). Beim Kochen des Silbersalzes der Trichlorbuttersäure, sowie bei der Einwirkung verdünnter Alkalien liefert sie Dichlorpropylen, $C_3H_4Cl_2$ (74, 75).

Trichlorbuttersaures Ammoniak, $C_3H_4Cl_3COONH_4$. Glasglänzende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle. — Trichlorbuttersaures Calcium, $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Ca$. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — Trichlorbuttersaures Blei, $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Pb$. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heissem; löslich in Alkohol, besonders leicht in Aether. Krystallisirt aus Aether in seideglänzenden Drusen, aus Wasser in kleinen Nadeln. — Trichlorbuttersaures Silber, $C_4H_4Cl_3O_2Ag$. Krystallinisch, in Wasser schwer löslich. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (s. oben) (74, 76). — Trichlorbuttersäure-Aethylester, $C_4H_4Cl_3O_2 \cdot C_2H_5$. Siedep. 212° (74). — Trichlorbutyrylchlorid, $C_4H_4Cl_3OCl$, Siedep. 162—166° (74). — Trichlorbutyramid, $C_4H_4Cl_3O \cdot NH_2$. Silberglänzende Schuppen. Schmp. 96° (74).

Trichlorbuttersäure, $CH_2ClCHClCHClCOOH$ od. $CH_2ClCH_2CCl_2COOH$ (165). Leitet man durch α-γ-Dichlorcrotonaldehyd, $CH_2ClCH=CClCOOH$ (durch Condensation aus Monochloraldehyd, CH_2ClCOH, entstehend) bei 0° einen Strom von Chlorwasserstoff und lässt die mit letzterem gesättigte Flüssigkeit längere Zeit stehen, so bildet sich der Aldehyd der in Rede stehenden Trichlorbuttersäure, welcher durch rauchende Salpetersäure in die Säure übergeführt wird.

Schmp. 73—75°. Besitzt einen scharfen, an Chloressigsäure erinnernden Geruch. In ungefähr 20 Thln. Wasser löslich. Die Lösung wirkt, auf die Haut gebracht, blasenziehend.

Tetrachlorbuttersäure, $C_4H_4Cl_4O_2$, bildet sich beim Chloriren der Buttersäure im Sonnenlicht. — Schiefe, rhombische, nicht in Wasser, leicht in Aether und Weingeist lösliche Säulen. Schmp. 140° (72).

α-Monobrombuttersäure, $CH_3CH_2CHBrCOOH$, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf buttersaures Silber (79) und auf Buttersäure (80, 81, 82, 83, 98), sowie bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Crotonsäure (87) und bei der Ueberführung des durch Behandeln von Butyrylchlorid mit Brom entstehenden Chlorids in die Säure (98).

Zur Darstellung erhitzt man 1 Mol. Buttersäure mit 1 Mol. Brom im Wasserbade bis zur Entfärbung (106) und reinigt das Produkt durch Destillation im Vacuum.

Die Säure siedet bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung bei 217°, dagegen unzersetzt bei 110° unter 3 Millim. Druck (83). Liefert beim Behandeln mit Basen oder Wasser α-Oxybuttersäure (81, 83, 107). — $(C_4H_6BrO_2)_2Pb$. — $C_4H_6BrO_2 \cdot Ag$ (82). — α-Brombuttersäure — Methylester, $CH_3CH_2CHBrCOOCH_3$. Siedep. 165—172° (105).

α-Monobrombuttersäure-Aethylester, $CH_3CH_2CHBrCOOC_2H_5$ (80, 82, 84, 85, 88, 96). Siedep. 178° (corr.).

Man leitet trockenes Salzsäuregas in das mit dem doppelten der theoretisch berechneten Menge absoluten Alkohols versetzte rohe Produkt der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Buttersäure (s. oben die Darstellung der Monobrombuttersäure) bis zur Sättigung, erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade, scheidet nach dem Erkalten den Ester durch Wasser aus und unterwirft ihn ohne vorheriges Trocknen der fractionirten Destillation.

α-Brombutyrylbromid, $CH_3CH_2CHBrCOBr$ (108).

β-Brombuttersäure, $CH_3CHBrCH_2COOH$, entsteht in kleiner Menge beim Bromiren der Buttersäure (86) und beim Behandeln der Crotonsäure mit Bromwasserstoff (87).

Dibrombuttersäure, $C_4H_6Br_2O_2$ (wahrscheinlich $CH_3CH_2CBr_2COOH$), entsteht beim Erhitzen von Buttersäure mit 2 Mol. Brom oder von Monobrombuttersäure mit 1 Mol. Brom auf 150—160° (82, 83). — Siedepunkt gegen 150° bei 3 Millim. Quecksilberdruck (83, 88).

α-β-Dibrombuttersäure, $CH_3CHBrCHBrCOOH$. Produkt der Einwirkung von Brom auf Crotonsäure und Isocrotonsäure (89, 90, 91, 109). Schmp. 87°.

Tribrombuttersäure, $C_3H_4Br_3COOH$. Aus der zuerst erwähnten Dibrombuttersäure entsteht beim Erhitzen oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder Ammoniak eine Monobromcrotonsäure, welche sich mit Brom zu einer Tribrombuttersäure vom Schmp. 111° verbindet (91).

Aus α-β-Dibrombuttersäure bildet sich bei der Einwirkung alkoholischen Kalis eine Bromcrotonsäure, welche ebenfalls Brom in Schwefelkohlenstofflösung aufnimmt und eine aus Alkohol oder Benzol in grossen, rhombischen, bei 114° schmelzenden Tafeln krystallisirende Tribrombuttersäure liefert (91).

Tetrabrombuttersäure (?) $C_3H_3Br_4COOH$. Aus Mucobromsäure, Brom und Wasser. — Tafeln vom Schmp. 115° (92).

Chlordibrombuttersäure, $CH_3CHBrCClBrCOOH$. Aus α-Chlorcrotonsäure und Brom. — Schmp. 92° (93).

Chlotribrombuttersäure, $C_4H_4ClBr_3O_2$. Durch Oxydation mit Salpetersäure aus dem bei der Einwirkung von Brom auf Chlorcrotonaldehyd (s. Bd. I, pag. 200) entstehenden Aldehyd dargestellt. — Schmp. 140° (94).

α-Jodbuttersäure, $CH_3CH_2CHJCOOH$, ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Crotonsäure. — Schmp. 110°. Liefert beim Behandeln mit Kali α-Oxybuttersäure, $CH_3CH_2CH(OH)COOH$ (87, 95). — Der Aethylester, $CH_3CH_2CHJCOOC_2H_5$, entsteht beim Erhitzen des α-Brombuttersäureesters (s. oben) in alkoholischer Lösung mit gepulvertem Jodkalium. — Siedep. 190—192° (96).

β-Jodbuttersäure, CH_3CHJCH_2COOH, entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung der α-Säure. — Flüssig. Geht beim Behandeln mit Aetzkali in β-Oxybuttersäure über (87, 95).

α-Cyanbuttersäureäthylester, $CH_3CH_2CH(CN)COOC_2H_5$.

α-Brombuttersäureester wird mit dem dreifachen Volum Alkohol verdünnt und 24 Stunden mit Cyankalium-Cyanquecksilber auf 130° erhitzt. Der Alkohol wird verdampft und der Ester mit Wasser abgeschieden.

Siedep. 208·4—209·4° (corr.) bei 752 Millim. Bar.; spec. Gew. 1·009 bei 0° (97). Beim Behandeln mit Salzsäure oder Kalihydrat geht die α-Cyanbuttersäure in Aethylmalonsäure über (86, 97).

Isonitrosobuttersäure, $CH_3CH_2C(NOH)COOH$ (110), entsteht bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aethylacetessigester. — Zweigartig zusammengewachsene, seideglänzende Nadeln, welche bei 151° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol leicht, weniger in Wasser und Aether löslich. — Silbersalz, $C_4H_6AgNO_3$. In Wasser unlösliches Pulver.

α-Sulfobuttersäure, $CH_3CH_2CH(SO_3H)COOH$. Produkt der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Butyramid (102, 99), von Chlorsulfosäure, SO_3HCl, auf Buttersäure und von schwefligsaurem Ammoniak auf α-Brombuttersäureester (99). — Zäher, hygroskopischer Syrup. Liefert bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid α-Chlorbutyrylchlorid und von rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid Disulfopropiolsäure (99).

α-Sulfobuttersaures Baryum, $C_4H_6BaSO_5 + 2H_2O$. Rhombische Blättchen. — Kalksalz, $C_4H_6CaSO_5 + 2H_2O$. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung scheidet es sich in warzigen Massen ab. Versetzt man seine Lösung in 50proc. Alkohol mit dem gleichen Volum Aether, so krystallisirt es nach und nach in zolllangen Nadeln aus. — Silbersalz, $C_4H_6Ag_2SO_5$. Quadratische Prismen, in Wasser löslich, nicht in Alkohol. — Zinksalz, $C_4H_6ZnSO_5 + 5H_2O$. — Kupfersalz, $C_4H_6CuSO_5 + 4H_2O$. — Bleisalz, $C_4H_6PbSO_5 + 2H_2O$ (99).

β-Sulfobuttersäure, $CH_3CH(SO_3H)CH_2COOH$. Aus β-Chlorbuttersäureester und schwefligsaurem Ammoniak. — An der Luft zerfliessliche Gallerte, amorphe Salze bildend.

β-Sulfobuttersaures Baryum, $C_4H_6BaSO_5 + H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol pulverig gefällt. Enthält, bei 180° getrocknet, noch 1 Mol. Wasser, welches erst über 200° unter Zersetzung des Salzes entweicht (99).

α-Amidobuttersäure (Propalanin), $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$, entsteht beim Digeriren von α-Monobrombuttersäure mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak (82, 83). — Krystallisirt aus starkem Weingeist in farblosen, kleinen Blättchen und stern- oder garbenartig gruppirten Nadeln. 1 Th. löst sich in etwa 3·5 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur; sehr schwer in kaltem, wenig löslich in siedendem Alkohol (1 Th. in etwa 550 Thln.), unlöslich in Aether. Sie besitzt einen deutlich süssen Geschmack und bildet sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze.

Salzsaure α-Amidobuttersäure, $C_4H_9NO_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus Wasser in leicht löslichen, spiessigen Krystallen. — Salpetersaures Salz, $C_4H_9NO_2 \cdot HNO_3$. Farnkrautartig verwachsene, seideglänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und deren wässrige Lösung Lakmus röthet. — α-Amidobuttersaures Silber, $C_4H_8NO_2 \cdot Ag$. Kleine, zu kugeligen Massen vereinigte Säulen, die sich am Licht rasch dunkel färben und sich bei 100° zersetzen. — Basisches Bleisalz, $(C_4H_8NO_2)_2Pb + Pb(OH)_2$. Durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit überschüssigem Bleioxyd erhalten. Schwierig in Wasser lösliches, krystallinisches Pulver.

Methyl-α-Amidobuttersäure, $CH_3CH_2CH(NHCH_3)COOH$ (103). Durch 8—10stündiges Erhitzen von 1 Mol. α-Brombuttersäure mit 2—3 Mol. Methylamin (in conc. wässriger Lösung) auf 100° dargestellt. — Süsslich schmeckende Blättchen, welche beim Erhitzen sich unter Zersetzung verflüchtigen, ohne zu schmelzen und ohne sich zu schwärzen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösungen reagiren schwach sauer.

Methyl-α-Amidobuttersäure bildet Salze mit Säuren und Basen. — Salzsaures Salz, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$. In Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliche Krystalle. — Platin-

doppelsalz, $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dicke, in Wasser und in Alkohol ausserordentlich leicht, nicht in Aether lösliche Krystalle. Fällt bei einer Temperatur von 0^0 aus seinen Lösungen mit Krystallwasser (5 Mol. ?) aus. — Golddoppelsalz, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HClAuCl_3 + H_2O$. Prismatische, gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, welche ihr Wasser bei 100—105° abgeben. — Salpetersaures Salz, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HNO_3$. — Schwefelsaures Salz, $(C_5H_{11}NO_2)_2H_2SO_4$. — Methylamidobuttersaures Kupfer, $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$. In Wasser und Alkohol lösliche, dunkelblaue Krystalle, welche ihr Wasser bei 110—120° abgeben.

Aethyl-α-Amidobuttersäure, $CH_3CH_2CH(NHC_2H_5)COOH$ (103). Wie die Methylamidobuttersäure aus Aethylamin und α-Brombuttersäure dargestellt. — Blättchen. Leicht in Wasser, nicht in Aether, wenig in kaltem, etwas reichlicher in heissem Alkohol löslich. Verhält sich beim Erhitzen wie die Methylamidobuttersäure.

Aethyl-α-Amidobuttersäure bildet Salze mit Säuren und Basen. — Salzsaures Salz, $C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl$. Sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether lösliche Krystalle. — Platindoppelsalz, $(C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. In Alkohol und Wasser sehr leicht, nicht in Aether löslich. — Schwefelsaures Salz, $(C_6H_{13}NO_2)_2H_2SO_4$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln. — Aethyl-α-Amidobuttersaures Kupfer, $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu + 2H_2O$. Blaue Blättchen. Ziemlich löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem, löslich auch in Alkohol. Verliert sein Krystallwasser bei 120°.

β-Amidobuttersäure, $CH_3CH(NH_2)CH_2COOH$ (104). Sehr zerfliessliche Blättchen.

Erhitzt man β-Chlorbuttersäureester (s. oben) mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak zwei Tage auf 70—80°, so wird derselbe in β-Amidobuttersäureamid, eine in Wasser und Alkohol reichlich, wenig in Aether lösliche, syrupöse Flüssigkeit, übergeführt, welche, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ein aus Wasser in orangefarbenen Tafeln krystallisirendes, wenig in Alkohol, nicht in Aether lösliches Platinsalz — $[CH_3CH(NH_2)CH_2CONH_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$ — liefert. Durch Kochen des Amids mit Wasser und Bleioxydhydrat erhält man ein Bleisalz, aus welchem durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die β-Amidobuttersäure gewonnen wird.

Isobuttersäure, $(CH_3)_2CHCOOH$, findet sich im Johannisbrod (111) (2), in der Wurzel von *Arnica montana* (112), im Römisch-Kamillenöl (113), Crotonöl (114), Harzöl (115). Auch in den menschlichen Excrementen hat man sie aufgefunden (116). Sie wurde von ERLENMEYER (117) und gleichzeitig von MARKOWNIKOFF (118) synthetisch dargestellt und zwar durch Zersetzen des Isopropylcyanürs, $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CHCN$, mit Kalihydrat. Man erhält sie ausserdem u. a. durch Spaltung des Dimethylacetessigesters (s. Bd. I., pag. 16) mit Alkalien (119), durch Reduction der Methacrylsäure (120), der Chlor- und Brommethacrylsäuren (aus Citra- und Mesaconsäure) (121, 142, 155, 156) mit Natriumamalgam, aus normaler Buttersäure durch Erhitzen ihres Kalksalzes (pag. 384) in wässriger Lösung (40), sowie durch Oxydation des Gährungsbutylalkohols (ERLENMEYER).

Diese Reaction kann zur Darstellung der in Rede stehenden Säure benutzt werden: Man trägt den Isobutylalkohol in die nöthige Menge einer auf 50° erwärmten 8proc. Chromsäurelösung (118 Grm. saures chromsaures Kali und 167 Grm. englische Schwefelsäure zu 1 Liter verdünnt) nach und nach ein und unterstützt die Reaction zuletzt durch Erwärmen. Nach Beendigung derselben wird die Flüssigkeit ungefähr bis zur Hälfte abdestillirt, das saure Destillat mit kohlensaurem Natrium gesättigt, abgedampft und aus der conc. Salzlösung die Isobuttersäure durch Schwefelsäure abgeschieden. Man trennt das Oel, trocknet es mit entwässertem Glaubersalz und dann mit Phosphorsäureanhydrid und unterwirft es der fractionirten Destillation (2).

Die Isobuttersäure bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit von der normalen Buttersäure ähnlichem, aber weniger unangenehmem, nicht so lange haftendem Geruch. Siedep. 153·5—154·5° (corr.). Spec. Gew. 0·9598 bei 0°, 0·9208 bei

50°, 0·8965 bei 100°, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen. Sie ist nicht wie die normale Säure mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, bei 20° erfordert sie 5 Thle. zur Lösung (122). Wird von Chromsäure zu Aceton, Essigsäure und Kohlensäure oxydirt (123), von übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung zu α-Oxyisobuttersäure, $(CH_3)_2C(OH)COOH$ (124); bei durchgreifender Chlorirung liefert sie Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorpropan (125).

Salze der Isobuttersäure (126). Von Salzen der Isobuttersäure seien die folgenden erwähnt:

Isobuttersaures Strontium, $[(CH_3)_2CHCOO]_2Sr + 5H_2O$. Monokline Krystalle. Krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in grösseren Krystallen. Aus der heiss gesättigten Lösung fallen beim Erkalten mikroskopische Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 44·1 Thle. des wasserhaltigen Salzes.

Kalksalz, $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$. Gleicht in Krystallform dem vorher beschriebenen Salze. Die Krystalle verwittern mit der Zeit und verlieren bei 100° und über Schwefelsäure ihr Wasser. In heissem Wasser löslicher als in kaltem (Unterschied von normalbuttersaurem Kalk). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 36 Thle. des wasserhaltigen Salzes.

Silbersalz, $C_4H_7O_2Ag$. Tafelförmige Blättchen. Aus der Lösung eines Gemenges von normalbuttersaurem und isobuttersaurem Silber krystallisirt (wie unter dem Mikroskop leicht beobachtet werden kann) zuerst das Salz der Normalsäure und erst zuletzt erscheinen die Blättchen des isobutters. Silbers. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0·928 Thle. des Salzes.

Zinksalz, $(C_4H_7O_2)_2Zn + H_2O$. Lässt sich nur bei Gegenwart überschüssiger Säure umkrystallisiren. Monokline Prismen. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung unter Bildung eines basischen Salzes. 100 Thle. Wasser von 19·5° lösen 17·3 Thle. des wasserhaltigen Salzes.

Isobuttersäure-Aethylester, $(CH_3)_2CHCOOC_2H_5$. Siedep. 110°, spec. Gew. 0·8893 bei 0° (118).

Isobuttersäure-Propylester, $(CH_3)_2CHCOOC_3H_7$. Siedep. 135·25° bei 765 Millim. Bar.; spec. Gew. 0·8872 bei 0° (127).

Isobuttersäure-Isobutylester, $(CH_3)_2CHCOOC_4H_9$ (128). Siedep. 149·5° bei 758 Millim. Bar.; spec. Gew. 0·8719 bei 0°. Substitutionsgeschwindigkeit bei der Bromirung des Esters (130).

Isobuttersäure-Amylester (aus Gährungsalkohol), $(CH_3)_2CHCOOC_5H_{11}$. Siedepunkt 170·5° bei 765 Millim. Bar.; spec. Gew. 0·8769 bei 0° (129).

Isobutyrylchlorid, $(CH_3)_2CHCOCl$ (131, 133). Isobuttersäure wird mit Phosphorchlorür behandelt. — Siedep. 91·5—92·5° bei 748·2 Millim. Bar.; spec. Gew. 1·0174 bei 20°, bez. auf Wasser von 4° (132).

Isobutyrylbromid erhält man bei der Einwirkung von Brom und rothem Phosphor auf Isobuttersäure (154).

Isobutyrylcyanid, $(CH_3)_2CHCO \cdot CN$. Aus dem Isobutyrylchlorid und Cyansilber. — Siedep. 117—120°. Gleichzeitig bildet sich Diisobutyryldicyanid, welches bei 226—228° siedet (134).

Isobuttersäureanhydrid, $\begin{matrix}(CH_3)_2CHCO \\ (CH_3)_2CHCO\end{matrix}\!\!>\!O$, bildet sich bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf isobuttersaures Natrium neben Isobutyrylchlorid. — Siedep. 180—181°. Geht beim Erwärmen im Wasser in Isobuttersäure über (131).

Isobutyramid, $(CH_3)_2CHCONH_2$, bildet sich bei der Destillation von Isobuttersäure mit Rhodankalium (135) und bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isobuttersäureisobutylester (136). Am leichtesten erhält man das Amid durch 5—6stündiges Erhitzen von trockenem isobuttersaurem Ammoniak auf 230° und nachherige Destillation (137). — Schmp. 128—129°. In Wasser reichlich löslich. Bildet beim Behandeln mit Brom (zur Darstellung verwendet man am besten

2 Mol. Amid und 1 Mol. Brom) ein aus Wasser oder Aether in farblosen Nadeln krystallisirendes, bei 92° schmelzendes Bromamid, $(CH_3)_2CHCONHBr$ (138). — Behandelt man Isobutyrylchlorid mit Ammoniak, so erhält man gleichfalls Isobutyramid, jedoch entsteht hauptsächlich

Diisobutyramid, $(C_4H_7O)_2NH$, welches durch Wasser, worin es unlöslich, von ersterem getrennt werden kann. Das Diisobutyramid krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 174° schmelzen und bereits unter 100° sublimiren.

Trichlorisobuttersäure, $C_4H_5Cl_3O_2$, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von citraconsaurem Natrium (am besten vom spec. Gew. 1·16) (141) aus zunächst sich bildender Monochlormethacrylsäure (142) neben gechlorten Acetonen. — Sie bildet kleine, atlasglänzende, bei 50° schmelzende Prismen, ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Bei 140° färbt sie sich gelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In Berührung mit Wasser verflüssigt sie sich. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure liefert die Trichlorisobuttersäure Monochlormethacrylsäure, $C_4H_5ClO_2$, beim Kochen mit Alkalien Dichlormethacrylsäure, $C_4H_4Cl_2O_2$, welche von Natriumamalgam zu Isobuttersäure reducirt wird.

Die Salze der Trichlorisobuttersäure sind nur bei niederer Temperatur beständig. Das Ammoniaksalz, $C_4H_4Cl_3O_2 \cdot NH_4$, bildet krystallinische Krusten oder deutlich ausgebildete, kleine Krystalle. — Das Kaliumsalz, $C_4H_4Cl_3O_2K$, krystallisirt aus Alkohol in grossen Krystallen. — Baryumsalz, $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Ba$. Kleine Octaeder. — Bleisalz, $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Pb$. Feine, seideglänzende, drusig vereinigte Nadeln.

α-Bromisobuttersäure, $(CH_3)_2CBrCOOH$, bildet sich beim Erhitzen gleicher Molekulargewichte von Brom und Isobuttersäure auf 140° (143). Sie wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Die Säure bildet tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 48° und siedet unter geringer Zersetzung bei 198—200°. Spec. Gew. 1·5225 bei 60°, 1·500 bei 100°, bez. auf Wasser von derselben Temperatur. In Alkohol, Aether und Benzol ist die Säure leicht löslich. Mit Wasser zusammengebracht verflüssigt sie sich, wahrscheinlich in Folge einer Hydratbildung. Bei längerem Kochen mit Wasser geht sie glatt in α-Oxyisobuttersäure über (144). Dieselbe Säure entsteht beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (153).

α-Bromisobuttersäureäthylester, $(CH_3)_2CBrCOOC_2H_5$. Siedep. 162·7° (corr., Bar. 746 Millim.), spec. Gew. 1·1323 bei 0° (144, 145).

β-Bromisobuttersäure, $\frac{CH_3}{CH_2Br}\!>\!CHCOOH$. Man lässt Methacrylsäure mit dem vier- bis fünffachen Volum bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure einige Zeit bei 0° in Berührung und entzieht der verdünnten Lösung die Säure mit Schwefelkohlenstoff.

Schmp. 22°. Wird beim Kochen mit überschüssiger Barytlösung in Methacrylsäure übergeführt (146).

Dibromisobuttersäure, $CH_2BrCBr(CH_3)COOH$, entsteht bei der Addition von Brom an Methacrylsäure. — Schmp. 48°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromwasserstoff, Kohlensäure, Propionaldehyd, Brommethacrylsäure und Brom-α-Oxyisobuttersäure. Dieselben Zersetzungsprodukte der Qualität nach bilden sich beim Kochen der Säure mit kohlensaurem Natrium, während bei der Einwirkung von Natronlauge nur Brommethacrylsäure erhalten wird (109).

Tribromisobuttersäure, $C_4H_5Br_3O_2$. Monobrommethacrylsäure (aus Citracon-

säure) wird mit 1 Mol. Brom auf 100° erhitzt und das Produkt durch Abpressen und Abwaschen mit Aether gereinigt. — Prismen; geht beim Erwärmen in alkalischer Lösung in Dibrommethacrylsäure über (147).

Tetrabromisobuttersäure, $C_4H_4Br_4O_2$. Erhitzt man die vorhergenannte Dibrommethacrylsäure mit 1 Mol. Brom auf 120—125°, so erhält man Tetrabromisobuttersäure, welche nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Aether einen in undeutlichen Prismen krystallisirenden, leicht schmelzbaren, in Alkohol und in Aether leicht, in Wasser schwer löslichen, nicht unzersetzt flüchtigen Körper bildet (147).

Jodisobuttersäure, C_3H_6JCOOH $\left(\text{wahrscheinlich } \frac{CH_3}{CH_2J}{>}CHCOOH\right)$, scheidet sich aus der bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung von Methacrylsäure in bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure nach einiger Zeit aus, wenn kein zu grosser Ueberschuss von letzterer vorhanden. Sie krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in bei 36° schmelzenden, tafelförmigen Krystallen (148).

α-Amidoisobuttersäure, $(CH_3)_2C(NH_2)COOH$, bildet sich beim Erhitzen von Acetonylharnstoff, $\begin{matrix}(CH_3)_2C-NH \\ | \\ CO-NH\end{matrix}{>}CO$, mit rauchender Salzsäure auf 150—160° (149), beim Zersetzen der beim Erhitzen von salzsaurem Diacetonamin mit wässriger Blausäure auf 120° entstehenden Produkte mit rauchender Salzsäure (150), bei der Oxydation von schwefelsaurem Diacetonamin mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure (151), sowie beim Verseifen des bei der successiven Einwirkung von Blausäure und alkoholischem Ammoniak auf Aceton, CH_3COCH_3, entstehenden Nitrils (152).

Man digerirt Aceton längere Zeit mit der äquivalenten Menge 20—30 procentiger, wässriger Blausäure oder man giesst eine ätherische Lösung des Acetons auf die äquivalente Menge gepulverten Cyankaliums und lässt die zur Zersetzung des letzteren erforderliche Menge concentrirter Salzsäure zutropfen, fügt sodann eine äquivalente Menge alkoholischen Ammoniaks hinzu und erhitzt in geschlossenem Gefäss auf 50—60°, bis der Geruch nach Ammoniak nahezu verschwunden ist. Zur Zersetzung des entstandenen Nitrils versetzt man mit concentrirter Salzsäure und überlässt das Gemisch einige Zeit sich selbst, fügt sodann verdünntere Salzsäure hinzu und kocht unter Rückfluss, wobei der Kühler für kurze Zeit entfernt wird, um den vorhandenen Alkohol zu verjagen. Man dampft zur Trockne, trennt die salzsaure Amidoisobuttersäure mit Hilfe 96 proc. Alkohols vollständig vom Salmiak, behandelt das salzsaure Salz in wässriger Lösung mit überschüssigem Silberoxyd und zersetzt nach dem Filtriren das gebildete Silbersalz mit Schwefelwasserstoff (152).

Die Amidoisobuttersäure ist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol und gar nicht in Aether löslich. Sie krystallisirt aus Wasser in Blättchen und Tafeln, welche beim Erhitzen im Röhrchen bei 220° sublimiren, ohne zu schmelzen; bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich. Die wässrige Lösung schmeckt süss. Durch salpetrige Säure wird sie in α-Oxyisobuttersäure übergeführt.

Die Alkali- und Erdalkalisalze sind sehr hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich.

Bariumsalz, $(C_4H_8NO_2)_2Ba + 3H_2O$. Nadeln. Verliert sein Krystallwasser bei 105°.

Magnesiumsalz, $(C_4H_8NO_2)_2Mg$. Derbe Prismen.

Silbersalz, $C_4H_8NO_2Ag$. Zarte, glänzende, in heissem Wasser lösliche Nadeln.

Kupfersalz, $(C_4H_8NO_2)_2Cu$. Blättchen. Löst sich in Wasser mit tief violetter Farbe und ist in Alkohol kaum löslich.

Salzsaure α-Amidoisobuttersäure, $C_4H_9NO_2\cdot HCl$. Glänzende Prismen.

RÜGHEIMER.

Butylene.*) Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe von der Formel C_4H_8, von den Butanen durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen verschieden. Von den drei theoretisch möglichen und thatsächlich bekannten Butylenen leiten sich zwei vom normalen Butan, das dritte vom Isobutan ab:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$	$CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$	$(CH_3)_2C:CH_2$
α-Butylen	β-Butylen	Isobutylen.

Ein Butylen wurde zuerst von FARADAY in der durch Compression von Oel-Leuchtgas erhaltenen Flüssigkeit aufgefunden (1). Welches von den drei Butylenen oder ob es ein Gemenge und von welchen es ein solches sei, ist bei diesem Butylen aus Oelgas ebensowenig bekannt, wie bei demjenigen, welches im Steinkohlenleuchtgas spurweise vorkommen soll (2), oder welches bei der trocknen Destillation von essigsaurem Natrium, von buttersaurem Calcium oder Barium, ferner bei der trocknen Destillation von Traubenzucker, von ölsaurem Calcium, von essigsaurem Natrium mit Natronkalk auftritt (3), oder von demjenigen, welches sich unter den beim Auflösen von Gusseisen auftretenden Gasen befindet (4).

1. α-Butylen (Normal-Butylen, Aethyläthylen), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$.

Es entsteht bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Monobromäthylen (5), neben Aethylbutyläther beim Erhitzen von normalem Butyljodid mit alkoholischer Kalilauge (6, 7, 8) und neben Butylalkohol beim Behandeln des normalen Butylamins mit salpetriger Säure (9). Siedep. — 5° bei 758 Millim (5).

---

*) 1) FARADAY, Philos. Trans. 1825, pag. 440. 2) BERTHELOT, Compt. rend. 82, pag. 871, 927. 3) Ders., Ann. chim. phys. [3] 53, pag. 69. 4) CLOËZ, Ber. 1874, pag. 823. 5) WURTZ, Ann. 152, pag. 21. 6) SAYTZEFF, Journ. pr. Ch. [2] 3, pag. 82. 7) LIEBEN u. ROSSI, Ann. 158, pag. 137. 8) GRABOWSKI u. SAYTZEFF, Ann. 179, pag. 325. 9) V. MEYER, Ber. 1877, pag. 136. 10) LIEBEN, Ann. 151, pag. 121. 11) DE LUYNES, Compt. rend. 56, pag. 803; 58, pag. 1089; Ann. chim. phys. [4] 2, pag. 385. 12) LIEBEN, Ann. 150, pag. 108. 13) NEVOLÉ, Bull. soc. chim. [2] 24, pag. 122. 14) LE BEL u. GREENE, Ebend. 29, pag. 306. 15) Dies., Compt. rend. 89, pag. 413. 16) KONOWALOFF, Ber. 1880, pag. 2395. 17) ELTEKOFF, Ber. 1880, pag. 2404. 18) Ders., Ber. 1877, pag. 1904. 19) PAGENSTECHER, Ann. 195, pag. 108. 20) WURTZ, Ann. 144, pag. 234. 21) GROSSHEINTZ, Bull. soc. chim. [2] 29, pag. 201. 22) PUCHOT, ebend. 30, pag. 188. 23) DE LUYNES, ebend. 6, pag. 166. 24) MARKOWNIKOFF, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 29. 25) BUTLEROW, ebend. 1870, pag. 236. 26) Ders., Ann. 144, pag. 1. 27) KOLBE, Ann. 69, pag. 269. 28) WURTZ, Ann. 104, pag. 242. 29) BUTLEROW, Ann. 145, pag. 271. 30) PRUNIER, Bull. soc. chim. [2] 19, pag. 109. 31) BUTLEROW, Ber. 1870, pag. 95. 32) LINNEMANN, Ann. 162, pag. 12. 33) BRAUNER, Ber. 1879, pag. 1877. 34) NEVOLÉ, Compt. rend. 83, pag. 228. 35) KONOWALOFF, Ber. 1880, pag. 2395. 36) ELTEKOFF, Ber. 1880, pag. 2404. 37) BUTLEROW, Ber. 1873, pag. 561. 38) ZALESSKY, Ber. 1872, pag. 480. 39) BUTLEROW, Ber. 1870, pag. 422. 40) ZEIDLER, Ann. 197, pag. 251. 41) KEKULÉ, Ann. 162, pag. 77. 42) JAFFÉ, Ann. 135, pag. 300. 43) CAVENTOU, Ann. 127, pag. 347. 44) BUTLEROW, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 524; Ber. 1870, pag. 623. 45) CAVENTOU, Ann. 127, pag. 93. 46) JUDSON, Ber. 1870, pag. 790. 47) LIEBEN, Ber. 1875, pag. 1017. 48) LIEBEN u. BAUER, Ann. 123, pag. 130. 49) LIEBEN, Ann. 146, pag. 180. 50) KEKULÉ, Ann. 162, pag. 310. 51) WURTZ, Compt. rend. 76, pag. 1165; Journ. pr. Ch. [2] 7, pag. 318. 52) NEVOLÉ, Compt. rend. 83, pag. 65, 146. 53) Ders., Ber. 1876, pag. 448. 54) HENRY, Ber. 1876, pag. 1034. 55) CAHOURS u. DEMARÇAY, Compt. rend. 86, pag. 991. 56) HAITINGER, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 286. 57) HUSEMANN, Ann. 126, pag. 269. 58) WURTZ, Ann. chim. phys. [3] 55, pag. 400. 59) BRUYLANTS, Ber. 1875, pag. 412. 60) OECONOMIDES, Compt. rend. 92, pag. 884. 61) MENSCHUTKIN, Ber. 1880, pag. 1812. 62) HAITINGER, Ann. 193, pag. 366. 63) HOFMANN, Ber. 1874, pag. 515. 64) FAIRLEY, Ann. Suppl. III, pag. 371. 65) NEVOLÉ u. TSCHERNIAK, Compt. rend. 86, pag. 1411. 66) BUTLEROW, Ann. 189, pag. 44. 67) J. LERMONTOFF, Ann. 196, pag. 116. 68) BUTLEROW, Ber. 1882, pag. 1575. 69) DOBBIN, Chem. soc. J. 37, pag. 236. 70) BUTLEROW, Ber. 1879, pag. 1482.

Das α-Butylen verbindet sich leicht mit Jodwasserstoff zu secundärem Butyljodid (5, 6, 7), langsam mit unterchloriger Säure zu dem gechlorten Methyläthylcarbinol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ (10).

β-Butylen (Pseudobutylen, Symmetrisches Dimethyläthylen), $CH_3 \cdot CH: CH \cdot CH_3$.

Es wurde neben dem betreffenden Essigester erhalten bei der heftigen Einwirkung von secundärem Butyljodid auf essigsaures Silber (11); es entsteht ferner aus dem secundären Butyljodid durch alkoholische Kalilauge oder Silberoxyd (11, 12), neben wenig α-Butylen bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf Normalbutylalkohol (15), neben Isobutylen bei Einwirkung von Zinkchlorid (13, 14) oder von Schwefelsäure (16) auf Isobutylalkohol, bildet sich unter der gleichen molekularen Umlagerung beim Erhitzen von Isobutyljodid mit Bleioxyd (17), entsteht ferner aus dem Trithioaldehyd, $(C_2H_4S)_3$, beim Erhitzen mit reducirtem Kupfer (18), beim Behandeln von Bromhydrotiglinsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, mit Sodalösung (19), endlich neben nur geringen Mengen von Isobutylen und von dem bei normalem Verlauf allein zu erwartenden α-Butylen beim Erhitzen eines Gemenges von Methyljodid und Allyljodid mit Natrium (20, 21).

Darstellung. Man lässt Isobutylalkohol auf erhitztes Chlorzink tropfen, lässt das Isobutylen durch Schwefelsäure, die mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnt ist, dann das davon nicht aufgenommene β-Butylen durch Brom absorbiren und regenerirt den letzteren Kohlenwasserstoff aus seinem Dibromid durch Natrium (14).

Siedep. + 1° bei 741·4 Millim. (12). Spec. Gew. 0·635 bei — 13·5° (22). In einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure erstarrt das β-Butylen zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse (23).

Mit Jodwasserstoff verbindet es sich leicht zu secundärem Butyljodid (11).

3. Isobutylen (γ-Butylen, Unsymmetrisches Dimethyläthylen), $(CH_3)_2C:CH_2$.

Es entsteht sowohl aus dem Isobutyljodid (24, 25) wie aus dem tertiären Butyljodid (26) bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, bildet sich ferner beim Erhitzen des Trimethylcarbinols mit mässig verdünnter Schwefelsäure (26) oder mit wasserfreier Oxalsäure (55), bei der Spaltung des tertiären Butylisocyanats in der Hitze (33), bei der Electrolyse von baldriansaurem Kalium (27, 31), neben Aethylen und Propylen beim Durchleiten der Dämpfe von Amylalkohol (28, 39) oder von Petroleumäther (Siedep. 60—90°) (30) durch glühende Röhren, neben Trimethylcarbinol und dessen Essigester beim Behandeln des Isobutyljodids mit Eisessig und Silber- oder Quecksilberoxyd (32), neben vorwiegendem β-Butylen und Polybutylenen bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf Isobutylalkohol (13, 14) und, von geringen Mengen β-Butylen begleitet, beim Erhitzen des Isobutylalkohols mit Schwefelsäure (35) oder des Isobutyljodids mit Bleioxyd (36).

Darstellung. Man lässt 2 Thle. Isobutyljodid zu 4 Thln. alkoholischer Kalilauge (aus 1 Thl. KOH und 3 Thln. 90proc. Weingeist) und 1 Thl. trocknem Kaliumhydroxyd fliessen und erwärmt am Rückflusskühler. Ausbeute 80—90% der theoretischen (25).

Unangenehm leuchtgasartig riechendes Gas. Siedep. — 6°. Bei 15—18° bedarf es zur Verflüssigung eines Drucks von 2—2½ Atmosphären (25).

Mit Jodwasserstoff oder Chlorwasserstoff verbindet es sich zu tertiärem Butyljodid resp. -chlorid (38). Die erstere Reaction findet schon beim Einleiten in kalte, gesättigte, wässrige Jodwasserstoffsäure statt (37), während für die zweite das Isobutylen mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt werden muss (38). Concentrirte Schwefelsäure absorbirt das Isobutylen unter starker Wärmeentwicklung, wobei hochsiedende Polymere desselben entstehen. Lässt man die Absorp-

tion in der Kälte durch ein Gemisch von 3 Thln. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser stattfinden, so tritt keine Polymerisirung ein, und die Flüssigkeit liefert bei der Destillation mit Wasser Trimethylcarbinol (25, 39). Unterchlorige Säure addirt sich dem Isobutylen zu dem Chlorhydrin, $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot OH$ (26).

Bei der Oxydation des Isobutylens durch übermangansaures Kalium entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure, bei Anwendung von Chromsäure ausserdem noch Aceton (40).

Butylenchloride und -bromide s. unter »Butylverbindungen«.

Substitutionsprodukte der Butylene.

Monochlor-α-Butylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl:CH_2$, entsteht als erstes Produkt der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dichlorbutan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$. Es siedet gegen 55° (59).

Monochlor-Isobutylen, $(CH_3)_2C:CHCl$. Neben Isobutylidenchlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isobutylaldehyd erhalten. Siedepunkt 66—70°. Spec. Gew. 0·9785 bei 12° (60).

Dichlor-β-Butylen (Crotonylidenchlorid), $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CHCl_2$. Durch Phosphorpentachlorid aus Crotonaldehyd erhalten (41). Schwach ätherisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·131 bei 20°. Siedep. 125—127°. Bei anhaltendem Kochen mit alkoholischer Kalilauge entstehen neben harzartigen Produkten anscheinend die Verbindungen C_4H_5Cl (Siedep. ca. 65°) und $C_4H_6Cl \cdot OC_2H_5$ (Siedep. 133—135°).

Ein Tetrachlorbutylen, $C_4H_4Cl_4$, wurde aus Butylchloral und Phosphorpentachlorid gewonnen. Siedep. 200° (46).

Ein Pentachlorbutylen, $C_4H_3Cl_5$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethylcarbinol. Schwere, ölige Flüssigkeit von starkem, campherähnlichem Geruch. Siedep. 185—188° bei 460 Millim. (47).

Monobrom-β-Butylen, $CH_3 \cdot CH:CBr \cdot CH_3$, bildet sich beim Erhitzen mit Wasser oder schon beim Behandeln mit kalter Sodalösung aus der Dibromhydrotiglinsäure, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix}$, welche durch Addition von Brom zur Tiglinsäure oder zur Angelicasäure erhalten wird (42, 19). Siedep. 86—88°. Es färbt sich beim Aufbewahren gelb. Mit überschüssigem Kali behandelt liefert es Crotonylen.

Dibrom-β-Butylen (Crotonylendibromid), $CH_3 \cdot CBr:CBr \cdot CH_3$. Erstes Produkt der Einwirkung von Brom auf abgekühltes Crotonylen. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 148—150° (43).

α-Brom-Isobutylen (Isocrotylbromid), $CHBr:C \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$, entsteht aus dem Isobutylendibromid beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von allylartigem Geruch. Siedep. 91°. Mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge oder Natriumalkoholat auf 130° erhitzt, giebt die Verbindung kein Crotonylen, sondern Aethylisocrotyläther, $C_4H_7O \cdot C_2H_5$. Bei der Oxydation durch Chromsäuremischung liefert sie Essigsäure, beim Erhitzen mit Silberoxyd eine Buttersäure (44). Durch Erhitzen mit Wasser auf 220° wird sie nicht verändert (34).

Das rohe Butylendibromid, welches CAVENTOU aus seinem durch Zerzetzung von Amylalkoholdampf in Rothglühhitze gewonnenen Butylen darstellte, gab mit alkoholischer Kalilauge ein bei 82—92° siedendes Monobrombutylen. Das daraus durch Addition von Brom entstehende Brombutylendibromid (Siedep. 208—215°) lieferte bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ein Dibrombutylen, $C_4H_6Br_2$, welches zwischen 140 und 150° siedete (45).

Ein Hexabrombutylen, $C_4H_2Br_6$, scheint der Körper zu sein, welcher durch sehr anhaltendes Erhitzen von Hexabromisobutan mit jodhaltigem Brom auf 320—340° erhalten wurde. Bei 52—53° schmelzende, undeutliche Krystalle, leicht löslich in Alkohol, mit Wasserdämpfen langsam flüchtig (47).

Nitro-Isobutylen, $(CH_3)_2C:CH(NO_2)$, entsteht neben Essigsäure, Blausäure, Kohlensäure u. s. w. beim Eintropfen von Salpetersäure in Trimethylcarbinol (62) und neben etwas Isobutylendinitrit bei der direkten Nitrirung des Isobutylens (56). Blassgelbes Oel von starkem, stechendem Geruch und brennendem Geschmack, unter gewöhnlichem Druck bei 154—158° unter theilweiser Zersetzung siedend, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natronlauge. Mit Reductionsmitteln liefert es fast nur Ammoniak. Mit 20 Thln. Wasser auf 100° erhitzt zerfällt es in Nitromethan und Aceton (62). Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° entstehen Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlensäure, Ameisensäure, α-Oxyisobuttersäure und eine flüchtige, neutrale Substanz (56).

Die Natriumverbindung, $(CH_3)_2C:C(NO_2)Na$, wird beim Versetzen des Nitroisobutylens mit alkoholischer Natronlauge als gelbliches, in Wasser äusserst leicht lösliches, in der Hitze verpuffendes Pulver ausgeschieden (62).

Butylenglycole. Aether und Ester derselben.

Von den theoretisch möglichen sechs Butylenglycolen sind vier bekannt:

1. α-Butylenglycol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus dem entsprechenden Dibromid des α-Butylens durch Ueberführung in den Essigester und Verseifung des letzteren mit Kalium- oder Bariumhydroxyd dargestellt (8). In Wasser und Alkohol leicht lösliche, dickliche Flüssigkeit. Siedep. 191—192° bei 747·1 Millim. Spec. Gew. 1·0189 bei 0°, 1·0059 bei 17·5°. Bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure entstehen Glycolsäure und Glyoxylsäure.

Ein Chloräthylin dieses Butylenglycols, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2Cl$, ist der »Aethylchloräther«, der bei Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von Dichloräther entsteht (48, 49). — Aromatisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Siedep. 141°. Spec. Gew. 0·9735 bei 0°.

Der Butylenglycoldiäthyläther, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2(OC_2H_5)$, wird aus der vorigen Verbindung durch anhaltendes Erhitzen mit Natriumalkoholat erhalten (49). Angenehm ätherartig riechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit. Siedep. 147°.

2. β-Butylenglycol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$. Entsteht in geringer Menge neben Aethylalkohol bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine sauer gehaltene wässrige Lösung von Acetaldehyd (50). Es verdankt hier seine Entstehung der vorgängigen Bildung von β-Oxybuttersäure-Aldehyd (Aldol), aus welchem es auch direkt durch Natriumamalgam erhalten werden kann (51). Dicke, süss schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, in Aether unlösliche Flüssigkeit. Siedep. 204°. Bei der Oxydation durch Salpetersäure oder Chromsäure entstehen Essigsäure und Oxalsäure neben etwas Crotonaldehyd.

3. γ-Butylenglycol (Pseudobutylenglycol), $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Aus dem rohen Bromid des aus Amylalkoholdampf gewonnenen Butylens (58), später auch aus reinem Pseudobutylen (61) dargestellt. Siedep. 183—184°. Spec. Gew. 1·048 bei 0°. Mit Wasser, Alkohol und auch mit Aether in allen Verhältnissen mischbar. Salpetersäure oxydirt dieses Glycol zu Oxalsäure; bei sehr gemässigter Einwirkung scheint daneben eine Oxybuttersäure zu entstehen (58).

Das Diacetat ist eine in Wasser unlösliche, gegen 200° siedende Flüssigkeit.

4. Isobutylenglycol, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2(OH)$. Aus dem Isobutylenbromid durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium dargestellt.

Siedep. 176—178°. Spec. Gew. 1·0129 bei 0°, 1·003 bei 20°. Uebermangansaures Kalium erzeugt Kohlensäure und Essigsäure. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (1·33) entsteht eine bei 136—138° siedende Flüssigkeit von der Formel $C_6H_{12}O_6$ (52). Bei langem Erhitzen mit Wasser auf 180—200° wird Isobuttersäurealdehyd gebildet (53).

Das Chlorhydrin, $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot OH$, entsteht durch Addition von unterchloriger Säure zu Isobutylen. In viel Wasser lösliche, bei 137° siedende Flüssigkeit. Natriumamalgam reducirt sie zu Isobutylalkohol (26). Durch Salpetersäure wird sie zu Chlorisobuttersäure oxydirt (54).

Das Nitrit, $(CH_3)_2 \cdot C(ONO) \cdot CH_2(ONO)$, wurde in geringer Menge neben Nitroisobutylen durch Nitrirung des Isobutylens als weisse Krystallmasse erhalten (56).

Der Perthiokohlensäureester, $CS_3(C_4H_8)$, ist ein braungelbes Oel vom specifischen Gew. 1·26 bei 20° (57).

Stickstoffbasen der Butylene sind nicht mit Sicherheit bekannt. Durch Erhitzen von Isobutylendibromid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhielt HOFMANN (63) ein sehr complexes Gemenge zwischen 80 und 300° siedender Basen.

Das Butylendiamin, $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(NH_2)$, glaubt FAIRLEY (64) durch Behandeln von Aethylencyanid mit Zinn und Salzsäure als eine oberhalb 140° siedende Flüssigkeit erhalten zu haben. (Vergl. 65).

Polybutylene.

Isodibutylen, $(CH_3)_2 \cdot C:CH \cdot C(CH_3)_3$, entsteht neben Isotributylen durch Polymerisirung des Isobutylens beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Man erhält es z. B., wenn man flüssiges Isobutylen oder auch Trimethylcarbinol mit dem doppelten Volumen einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure und Wasser versetzt und nach erfolgter Lösung einen Tag lang auf 100° erhitzt (66). Es bildet sich gleichfalls beim Erhitzen von Isobutylen mit tertiärem Butyljodid und Kalk auf 100° (67).

Leicht bewegliche, schwach nach Petroleum riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 102·5° bei 756 Millim. Spec. Gew. 0·734 bei 0°, 0·715 bei 25°.

Mit den Halogenwasserstoffsäuren verbindet sich das Isodibutylen bei 100° leicht zu den Aethern des Isodibutols, $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$. Bei der Oxydation durch Chromsäuremischung entstehen Aceton, Trimethylessigsäure, Essigsäure, Kohlensäure, eine flüssige Octylsäure, $C_8H_{16}O_2$ (Isodibutolsäure), und ein Keton, $C_7H_{14}O$ (66), bei der Oxydation durch übermangansaures Kalium ausser Trimethylessigsäure, ein krystallinischer, einatomiger Alkohol, $C_8H_{16}O_2$ (Oxoctenol), und eine krystallinische Oxyoctylsäure, $C_8H_{16}O_3$ (68).

Isotributylen, $(CH_3)_2 \cdot C:C\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(CH_3)_3}{<C(CH_3)_3}$. Es bildet sich neben Isodibutylen beim Erwärmen von Isobutylen mit Schwefelsäure (37), ferner beim Erhitzen von Isobutylen oder Isodibutylen mit tertiärem Butyljodid und Kalk auf 100° (67), sowie beim Schütteln dieses Jodids mit Zinkoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (69).

Darstellung. Man lässt Isobutylen von einem mässig abgekühlten Gemisch aus 5 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser absorbiren und rectificirt den als ölige Schicht sich abscheidenden Kohlenwasserstoff (70).

Leicht bewegliche Flüssigkeit, selbst bei —30° nicht erstarrend. Siedep. 177·5—178·5°. Spec. Gew. 0·774 bei 0°, 0·746 bei 50°. Das Isotributylen absorbirt aus der Luft allmählich Sauerstoff. Mit Brom bildet es unter lebhafter Reaction Additions- und Substitutionsprodukte. Zu den Halogenwasserstoffsäuren addirt es sich nur träge und unvollständig. Chromsäuremischung erzeugt Essigsäure, Trimethylessigsäure, etwas Aceton, indifferente Oele und als Hauptprodukt

Methyldibutylessigsäure ($C_{11}H_{22}O_2$). Die letztere Säure bildet sich nicht bei Anwendung von übermangansaurem Kalium als Oxydationsmittel, sondern es entstehen hier ausser sauerstoffhaltigen neutralen Oelen nur Essigsäure und Trimethylessigsäure (70). OSCAR JACOBSEN.

Butylverbindungen.*) Je nach der Constitution der als »Butyl« bezeichneten einwerthigen Gruppe C_4H_9 sind die »Butylverbindungen« als Monoderivate eines

---

*) 1) FRANKLAND, Ann. 71, pag. 171. 2) SCHÖYEN, Ann. 130, pag. 233. 3) LÖWIG, Journ. pr. Ch. 79, pag. 442. 4) BERTHELOT, Jahresber. 1867, pag. 342. 5) LWOW, Ber. 1871, pag. 479. 6) PELOUZE u. CAHOURS, Ann. chim. phys. [4] 1, pag. 5. 7) RONALDS, Chem. soc. J. [2] 3, pag. 54. 8) LEFÈVRE, Compt. rend. 67, pag. 1352. 9) FOUQUÉ, ebend. 68, pag. 1045. 10) BUTLEROW, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 363. 11) MERZ u. WEITH, Ber. 1878, pag. 2244, 12) BUTLEROW, Ann. 144, pag. 1. 13) KRAFFT u. MERZ, Ber. 1875, pag. 1298. 14) LIEBEN u. ROSSI, Ann. 158, pag. 137. 15) LINNEMANN, Ann. 161, pag. 178. 16) WURTZ, Ann. 93, pag. 107. 17) LINNEMANN, Ann. 162, pag. 12. 18) PIERRE u. PUCHOT, Ann. 163, pag. 276. 19) BUTLEROW, Zeitschr. Chem. 1864, pag. 385, 702. 20) Ders., Ber. 1872, pag. 478. 21) ZALESSKY, Ber. 1872, pag. 480. 22) BRUYLANTS, Ber. 1875, pag. 412. 23) KOLBE, Ann. 69, pag. 257. 24) OECONOMIDES, Compt. rend. 92, pag. 884. 25) PRUNIER, Bull. soc. chim. [2] 24, pag. 24. 26) WURTZ, Ann. 93, pag. 114. 27) ELTEKOFF, Ber. 1873, pag. 1258; 1875, pag. 263, 1244. 28) ROOZEBOOM, Ber. 1881, pag. 2396. 29) WURTZ, Ann. 152, pag. 21. 30) GRABOWSKY u. SAYTZEFF, Ann. 179, pag. 325. 31) WURTZ, Ann. 144, pag. 234. 32) DE LUYNES, Ann. 129, pag. 200. 33) LIEBEN, Ann. 150, pag. 87. 34) ELTEKOFF, Bull. soc. chim. [2] 29, pag. 536. 35) LINNEMANN u. v. ZOTTA, Ann. 162, pag. 33. 36) MICHAEL, Ber. 1881, pag. 2105. 37) CARIUS, Ann. 126, pag. 195. 38) CAVENTOU, Ann. 127, pag. 93. 39) PRUNIER, Bull. soc. chim. [2] 20, pag. 72. 40) HENNINGER, ebend. 34, pag. 195. 41) Ders., ebend. 19, pag. 145. 42) CAVENTOU, Ber. 1873, pag. 70. 43) HELBING, Ann. 172, pag. 281. 44) CAVENTOU, Ann. 127, pag. 347. 45) BRÜHL, Ann. 203, pag. 21. 46) KRAFFT, Ber. 1877, pag. 805. 47) BUTLEROW, Ber. 1873, pag. 561. 48) LINNEMANN, Ann. 160, pag. 195. 49) BRÜHL, Ber. 1880, pag. 1521. 50) MARKOWNIKOFF, Ber. 1869, pag. 659; Zeitschr. Chem. 1870, pag. 29. 51) LINNEMANN, Ann. 154, pag. 130. 52) BUTLEROW, Ann. 168, pag. 143. 53) LINNEMANN, Ann. 154, pag. 367. 54) DE LUYNES, Compt. rend. 55, pag. 624. 55) SAYTZEFF, Ber. 1870, pag. 870. 56) DOBBIN, Chem. soc. J. 37, pag. 236, 245. 57) GAREINOW, Ber. 1872, pag. 479. 58) LINNEMANN, Ann. 152, pag. 125. 59) PAGLIANI, Ber. 1877, pag. 2055. 60) LIEBEN, Ber. 1881, pag. 515. 61) FITZ, Ber. 1876, pag. 1350. 62) Ders., Ber. 1877, pag. 276. 63) Ders., Ber. 1878, pag. 42. 64) Ders., Ber. 1880, pag. 1311. 65) RABUTEAU, Compt. rend. 86, pag. 500. 66) SAYTZEFF, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 107. 67) DIAKONOW, Ber. 1876, pag. 1312. 68) WURTZ, Ann. 85, pag. 197. 69) Jahresber. 1852, pag. 603. 70) PIERRE u. PUCHOT, Ann. 151, pag. 299. 71) KRÄMER u. PINNER, Ber. 1869, pag. 404; 1870, pag. 77. 72) KÖBIG, Ann. 195, pag. 92. 73) REIMEN, Ber. 1870, pag. 756. 74) BARBAGLIA, Ber. 1873, pag. 912. 75) DUCLAUX, Ann. chim. phys. [5] 13, pag. 91. 76) PIERRE u. PUCHOT, Compt. rend. 73, pag. 599. 77) POPOFF, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 4. 78) KRÄMER, Ber. 1874, pag. 252. 79) SCHMIDT, Ber. 1874, pag. 1361. 80) GLADSTONE u. TRIBE, Ber. 1878, pag. 1835. 81) DE LUYNES, Compt. rend. 56, pag. 803. 82) Ders., ebend. 58, pag. 1089; Ann. 132, pag. 274. 83) LINNEMANN, Ann. 162, pag. 1, 12. 84) LIEBEN, Ann. 151, pag. 121. 85) BUTLEROW u. OSSOKIN, Ann. 145, pag. 263. 86) KANONNIKOFF u. SAYTZEFF, Ann. 175, pag. 374. 87) WAGNER, Ann. 181, pag. 261. 88) V. MEYER, Ber. 1877, pag. 130. 89) REYMANN, Ber. 1874, pag. 1287. 90) BUTLEROW, Zeitschr. Chem. 1863, pag. 484. 91) Ders., Ber. 1869, pag. 660. 92) LINNEMANN, Ann. 170, pag. 211. 93) FREUND, Journ. pr. Ch. [2] 12, pag. 25. 94) BUTLEROW, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 237. 95) Ders., Ann. 180, pag. 246. 96) PAWLOW, Ber. 1876, pag. 1311. 97) BUTLEROW, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 273. 98) BRÜHL, Ann. 203, pag. 17. 99) BUTLEROW, Ber. 1871, pag. 932. 100) HAITINGER, Ann. 193, pag. 366. 101) LOIDL, Ber. 1875, pag. 1017. 102) D'OTREPPE, Ber. 1882, pag. 946. 103) BUTLEROW, Ber. 1876, pag. 1605. 104) CHAPMAN u. SMITH, Chem. soc. J. [2] 7, pag. 153. 105) TSCHERNIAK,

der beiden Butane $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ und $CH_3 \cdot CH\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ zu betrachten. Da sich von jedem dieser Butane zwei verschiedene Monoderivate ableiten, je nachdem die Vertretung von Wasserstoff an einem Endkohlenstoffatom oder in einem Zwischenglied der Kette stattfindet, so sind vier isomere Reihen von Butylverbindungen zu unterscheiden:

<table>
<tr><td>CH_3
|
CH_2
|
CH_2
|
CH_2J</td><td>CH_3
|
CH_2
|
CHJ
|
CH_3</td><td>CH_3 CH_3
\ /
CH
|
CH_2J</td><td>CH_3 CH_3
\ /
CJ
|
CH_3</td></tr>
<tr><td>Normales, primäres Butyljodid</td><td>Secundäres Butyljodid</td><td>Isobutyljodid</td><td>Tertiäres Butyljodid.</td></tr>
<tr><td>CH_3
|
CH_2
|
CH_2
|
CH_2OH</td><td>CH_3
|
CH_2
|
$CHOH$
|
CH_3</td><td>CH_3 CH_3
\ /
CH
|
CH_2OH</td><td>CH_3 CH_3
\ /
COH
|
CH_3</td></tr>
<tr><td>Normaler, primärer Butylalkohol</td><td>Secundärer Butylalkohol</td><td>Isobutylalkohol</td><td>Tertiärer Butylalkohol.</td></tr>
</table>

Butane, C_4H_{10} (Butylwasserstoffe, Tetrane).

1. Normales Butan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Diäthyl, Methylpropyl). Von FRANKLAND 1849 durch Erhitzen von Aethyljodid mit Zink auf 150° dargestellt und als das isolirte Radical Aethyl aufgefasst (1), von SCHÖYEN (2) in normalen Butylalkohol und in Buttersäure übergeführt. Ausser auf dem angegebenen Wege (1, 2) lässt sich der Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von gepulvertem Natriumamalgam auf Aethyljodid in der Kälte darstellen (3). BERTHELOT (4) erhielt ihn als Produkt der Reduction von normaler Buttersäure oder Bernsteinsäure durch Jodwasserstoff, LWOW (5) neben Aethylenjodid beim Erhitzen von Methylenjodid mit Zinkäthyl.

Das normale Butan ist ein Bestandtheil des rohen Petroleums (6, 7, 8) und der aus Petroleumquellen entweichenden Gase (9).

Farbloses Gas, bei + 1° flüssig (10). Spec. Gew. der flüssigen Verbindung

Ber. 1876, pag. 155. 106) LIEBEN u. ROSSI, Ann. 165, pag. 109. 107) CLARKE, Ber. 1878, pag. 1506. 108) BEHREND, Ber. 1876, pag. 1338. 109) MENSCHUTKIN, Ann. 139, pag. 347. 110) COUNCLER, Journ. pr. Ch. [2] 18, pag. 382. 111) CAHOURS, Compt. rend. 77, pag. 1408. 112) HUMANN, Journ. pr. Ch. 67, pag. 37. 113) RÖSE, Ann. 205, pag. 227. 114) MYLIUS, Ber. 1872, pag. 972. 115) Ders., Ber. 1873, pag. 312. 116) BLANKENHORN, Journ. pr. Ch. [2] 16, pag. 358. 117) KESSEL, Ann. 175, pag. 50. 118) ZÜBLIN, Ber. 1877, pag. 2083. 119) DEMOLE, Ber. 1874, pag. 709, 790. 120) ZÜBLIN, Ber. 1877, pag. 2087. 121) V. MEYER u. LOCHER, Ann. 180, pag. 133. 122) V. MEYER, Ber. 1876, pag. 701. 123) TSCHERNIAK, Ann. 180, pag. 155. 124) V. MEYER u. LOCHER, Ber. 1874, pag. 1510. 125) LIEBEN u. ROSSI, Ann. 158, pag. 172. 126) LINNEMANN u. v. ZOTTA, Ann. 162, pag. 3. 127) REIMER, Ber. 1870, pag. 756. 128) MAC-HUGHES u. RÖMER, Ber. 1874, pag. 511. 129) LADENBURG, Ber. 1879, pag. 948. 130) SACHTLEBEN, Ber. 1878, pag. 733. 131) WILLIAMS, Ann. 109, pag. 127. 132) ANDERSON, Ann. 70, pag. 32; 80, pag. 53. 133) HOFMANN, Ber. 1874, pag. 512. 134) REYMANN, Ber. 1874, pag. 1289. 135) BRAUNER, Ber. 1879, pag. 1874, 1877. 136) RUDNEFF, Bull. soc. chim. [2] 33, pag. 297; Ber. 1878, pag. 988, 1938; 1879, pag. 1023. 137) HOFMANN, Ber. 1873, pag. 292. 138) Ders., Ber. 1873, pag. 303. 139) CAHOURS, Compt. rend. 77, pag. 1403. 140) Ders., ebend. 89, pag. 68.

0·60 bei 0°; Dampfdichte gefunden: 2·11 (7). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (7, 4).

Ein Gemenge des Butans mit 2 Vol. Chlor verdichtet sich im diffusen Tageslicht zu Butylchlorid (6, 2, 7) (Siedep. 65—70°?) (6). Die durchgreifende Bromirung des Butans bei 250° führt wesentlich zu Tetrabromäthylen (11).

2. Secundäres Butan, $CH_3 \cdot CH<^{CH_3}_{CH_3}$ (Isobutan, Trimethylmethan), bildet sich beim allmählichen Hinzufügen von tertiärem Butyljodid zu granulirtem Zink und Wasser: $2C(CH_3)_3J + Zn_2 + H_2O = 2C(CH_3)_3H + ZnJ_2 + ZnO$. Es kann durch Brom von dem gleichzeitig entstandenen Butylen und darauf durch Kaliumhydroxyd vom Bromdampf befreit werden (12).

Erst bei —17° flüssig werdendes Gas. Im Tageslicht erzeugt Brom mit dem Isobutan etwas leichter als mit dem normalen Butan ein ölartiges Gemenge von Substitutionsprodukten. Chlor bildet zunächst Isobutylchlorid (12). Bei der schliesslich mittelst Chlorjod in starker Hitze bewirkten durchgreifenden Chlorirung entstehen Perchlorpropan und Perchlormethan (13).

Chlorderivate der Butane.

Butylchloride (Monochlorbutane), C_4H_9Cl.

1. Normales, primäres Butylchlorid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf normales Butan, sowie beim Erhitzen von normalem Butylalkohol mit Salzsäure.

Darstellung. Normaler Butylalkohol wird mit Salzsäuregas gesättigt und dann unter Zusatz von etwas rauchender, wässriger Salzsäure anhaltend auf schliesslich 100° erhitzt, die obere Schicht gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt (14).

Normales Butyljodid wird mit der dreifachen Menge Quecksilberchlorür auf 120—130° erhitzt (15).

Farblose, stark lichtbrechende, in Wasser ganz unlösliche Flüssigkeit. Siedep. 77·96° (corr.). Spec. Gew. 0·8972 bei 14° (15), 0·9074 bei 0° (14).

2. Isobutylchlorid, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl$, wurde aus dem Iso-(Gährungs-) Butylalkohol durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid (16), sowie durch Sättigen mit Salzsäuregas und Erhitzen auf 100° (17) dargestellt.

Leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedep. 68·5° (17). Spec. Gew. 0·8953 bei 0°, 0·8651 bei 27·8°, 0·8281 bei 59° (18).

3. Tertiäres Butylchlorid, $(CH_3)_3CCl$, entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den tertiären Butylalkohol (19), beim Chloriren des Trimethylmethans (12), ferner beim langsamen Eintragen von Chlorjod in die berechnete Menge Isobutyljodid: $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2J + JCl = (CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2J + HJ = (CH_3)_3 \cdot CCl + J_2$ (17), und beim Erhitzen von Isobutylen mit concentrirter Salzsäure auf 100° (21). Siedep. 50—51°. Durch 24stündiges Erhitzen mit 5—6 Vol. Wasser auf 100° wird das Chlorid vollständig in tertiären Butylalkohol übergeführt (12).

Dichlorbutane, $C_4H_8Cl_2$.

Das Butylidenchlorid, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methyläthylketon erhalten (22). Bei 95—97° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch, unlöslich in Wasser. Schon beim Sieden zerfällt es theilweise in Salzsäure und Monochlorbutylen; bei langem Erhitzen mit Wasser wird das Keton zurückgebildet.

Isobutylenchlorid, $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2Cl$, entsteht durch Vereinigung von Isobutylen mit Chlorgas (23). Bei 123° siedende Flüssigkeit von süsslichem Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser. Spec. Gew. 1·112 bei 18°.

Isobutylidenchlorid, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHCl_2$, wurde neben Monochlorisobutylen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isobutylaldehyd erhalten (24). Siedep. 103—105°. Spec. Gew. 1·0111 bei 12°.

Ein Trichlorisobutan (Chlorisobutylenchlorid), $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CHCl_2$?, entsteht beim Einleiten von Isobutylen in Antimonperchlorid und nachheriger Destillation (23).

Das Tetrachlorbutan, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, bildet sich bei der Behandlung von Erythrit mit Phosphorpentachlorid, sowie durch Addition von Chlor zu dem Butin $CH_2{:}CH \cdot CH{:}CH_2$, welches aus dem Erythrit durch Kochen mit Ameisensäure erhalten wird. Bei 73° schmelzende Prismen (40).

Ein Hexachlorisobutan, $C_4H_4Cl_6$, erhielt PRUNIER (25) neben andern Substitutionsprodukten bei der Einwirkung von Chlor auf Isobutyljodid. Es siedete im Vacuum (45—50 Millim.) bei 146—148°. Spec. Gew. 1·67 bei 18°.

Bromderivate der Butane.

Butylbromide (Monobrombutane), C_4H_9Br.

1. Normales, primäres Butylbromid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$.

Darstellung. Normaler Butylalkohol wird mit Bromwasserstoff in der Kälte gesättigt und nach Zusatz wässriger, rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100—120° erhitzt, das Produkt mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt (14, 15). Oder man erhitzt Butyljodid mit Kupferbromid, Kupferbromür und Wasser anhaltend auf 120—130° (15).

Leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedep. 99·88° (corrig.) (15). Spec. Gew. 1·305 bei 0° (14), 1·2990 bei 20° (15). Durch Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf schliesslich 240—260° wird das Bromid fast glatt in Bromwasserstoff und Tetrabromäthan gespalten (11).

2. Isobutylbromid, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2Br$. Aus dem Isobutylalkohol durch Einwirkung von Brom und Phosphor (26) oder durch Sättigen mit Bromwasserstoff und Erhitzen auf 150° (17) zu gewinnen. Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 92·33°. Spec. Gew. 1·2038 bei 16° (17).

3. Tertiäres Butylbromid, $(CH_3)_3 \cdot CBr$, entsteht aus dem Isobutylbromid durch Erhitzen auf 230—240°, indem dasselbe sich in Isobutylen und Bromwasserstoff spaltet, die dann zu dem tertiären Bromid wieder zusammentreten (27). Man erhält letzteres auch durch Absorption von Isobutylen in rauchender Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 (28). Siedep. 72°. Spec. Gew. 1·215 bei 20°. Inaktiv. Erleidet in hoher Temperatur eine Dissociation in Isobutylen und Bromwasserstoff (28).

Dibrombutane, $C_4H_8Br_2$.

α-Butylenbromid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Aus α-Butylen und Brom (29), sowie beim Erhitzen von normalem Butylbromid mit Brom auf 150° (15) entstehend. Siedep. 164—165°. Spec. Gew. 1·8503 bei 0°, 1·8204 bei 20° (gegen Wasser von 0°) (30). Bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht Methyläthylketon (83).

Aus normalem Butan gewann CARIUS (37) durch Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100° ein Dibrombutan, für welches er den Siedep. 155—162° beobachtete, welches aber nach seiner Bildungsweise mit dem α-Butylenbromid identisch sein muss.

β-Butylenbromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, entsteht beim Einleiten von β-Butylen in Brom (31—33). Siedep. 158°. Spec. Gew. 1·821 bei 0°. Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 140—150° wird das Bromid in Methyläthylketon und Bleibromid gespalten (34).

Isobutylenbromid, $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CH_2Br$, entsteht aus Isobutylen und Brom,

sowie bei Einwirkung von Brom auf Isobutyljodid (35). Siedep. 148—149° bei 737 Millim. Spec. Gew. 1·798 bei 14°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° bildet das Bromid Isobutylaldehyd (35), mit Wasser und Bleioxyd bei derselben Temperatur ausser diesem Aldehyd etwas Isobutylenglycol (34).

Butylidenbromid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr_2$, wurde durch Einwirkung von Phosphorchlorobromid auf Butylaldehyd dargestellt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht daraus neben anderen Produkten Paraconiin (36).

Tribrombutane, $C_4H_7Br_3$.

Ein »Brombutylenbromid«, welches bei 208—215° siedete, erhielt CAVENTOU (38) durch Addition von Brom zu seinem Brombutylen (aus Butylen, welches durch Erhitzen von Amylalkoholdampf erhalten, also wohl wesentlich Isobutylen war). Vielleicht damit identisch ist das »zweifach gebromte Isobutylbromid« (Siedep. 214—218°), welches LINNEMANN (35) durch anhaltendes Erhitzen des Isobutylbromids mit Brom auf 150° darstellte.

Tetrabrombutane, $C_4H_6Br_4$.

Ein »Dibrombutylenbromid« erhielt CAVENTOU (38) durch Addition von Brom zu seinem Dibrombutylen ($C_4H_6Br_2$ vom Siedep. 140—150°). Es bildet eine in Aether und heissem Alkohol lösliche, weisse, krystallinische Masse, die sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei 120° allmählich verflüchtigt und bei 200°, ohne zu schmelzen, Zersetzung erleidet.

Andere Tetrabrombutane resultiren bei der Addition von Brom zu den Butinen C_4H_6:

Aus dem Aethylacetylen wurde das Tetrabromid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CHBr_2$ in weissen Krystallen erhalten (22). Das Butin $CH_2:CH \cdot CH:CH_2$ (aus Erythrit) bildet das Tetrabromid $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, welches in weissen, flachen Nadeln oder rhombischen Blättern krystallisirt. Schmp. 116°. Unzersetzt sublimirbar (41). Fast denselben Schmp. (113—115°) giebt PRUNIER (39) an für das Tetrabromid desjenigen Butins, welches beim Durchleiten von Aethylen und Acetylen durch schwach glühende Röhren entsteht (Aethylacetylen?). Denselben Schmp. (115—116°) fand CAVENTOU (42) für das Tetrabromid des aus Leuchtgas condensirten Butins. (HELBING (43) beobachtete hingegen an dem Tetrabromid eines aus Benzolvorlauf isolirten Butins den Schmp. 99°.) Das Tetrabromid des Dimethylacetylens $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ ist ebenfalls fest, krystallinisch, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig (44).

Hexabromisobutan, $C_4H_4Br_6$, wurde als Endprodukt der Einwirkung von Brom auf Isobutan resp. Isobutylbromid bei 150—170° erhalten (11). Es krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in Prismen oder grossen Tafeln. Schmp. 108—109°.

Jodderivate der Butane.

1. Normales, primäres Butyljodid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$. Aus normalem Butylalkohol durch Einwirkung von Jodwasserstoff oder von Jod und amorphem Phosphor darstellbar (14, 15).

Farblose, bald gelblich werdende, etwas dickliche Flüssigkeit, ganz unlöslich in Wasser, unter geringer Zersetzung bei 129·8° (corr.) siedend. Spec. Gew. 1·5804 bei 18° (15). Siedep. 130·4—131·4° bei 745·4 Millim.; spec. Gew. 1·6166 bei 20° gegen Wasser von + 4° (45). Spec. Brechungsvermögen 0·3068 (49). Bei der durchgreifenden Chlorirung durch Chlorjod bei 250° zerfällt es glatt in Perchloräthan: $C_4H_9J + 11Cl_2 = 2C_2Cl_6 + 9HCl + JCl$ (46); beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 250° liefert es in analoger Weise 2 Mol. Perbromäthylen (11).

2. Isobutyljodid, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2J$. Aus Isobutylalkohol durch Behandeln mit Jod und Phosphor (16) oder mit Jodwasserstoff (47) dargestellt.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich am Licht röthlich färbt. Siedep. 120·6° (corr.). Spec. Gew. 1·6081 bei 19·5° (48). [Siedep. 119·4—120·4° bei 745·4 Millim.; spec. Gew. 1·6056 bei 20° (45)]. Spec. Brechungsvermögen 0·3064 (49). Bei der durchgreifenden Chlorirung mittelst Chlorjod bei schliesslich 240° zerfällt das Isobutyljodid in Perchlorpropan und Perchlormethan (13). Alkoholische Kalilauge bildet aus dem Jodid den entsprechenden Isobutylalkohol, bei grösserer Concentration und längerem Erhitzen aber Isobutylen (50). Bei der Behandlung mit Eisessig und feuchtem Silberoxyd entsteht wenigstens grossentheils der Essigester des Trimethylcarbinols (51, 53). Ebenso erhält man fast ausschliesslich die Aminbase des Trimethylcarbinols, wenn man das Isobutyljodid mit trocknem, cyansaurem Silber behandelt und das Produkt mit Aetzkali schmilzt (53).

3. Secundäres Butyljodid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$, entsteht aus dem Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$, beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (54), ferner aus dem Aethylchloräther, $CH_2Cl \cdot CH(C_2H_5) \cdot OC_2H_5$, beim Erhitzen mit höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 140° (33) und aus dem normalen Butylen durch Addition von Jodwasserstoff (29, 55).

Farblose, am Licht sich röthende Flüssigkeit. Siedep. 119—120°. Spec. Gew. 1·6263 bei 0°, 1·5952 bei 20°, 1·5787 bei 30° (gegen Wasser von 0°) (33).

4. Tertiäres Butyljodid, $(CH_3)_3 \cdot CJ$, bildet sich leicht beim Sättigen des Trimethylcarbinols mit Jodwasserstoff (12), wird aber am zweckmässigsten durch Einleiten von Isobutylen in kalte, rauchende Jodwasserstoffsäure gewonnen (47).

In Wasser unlösliche Flüssigkeit von petroleumartigem Geruch, bei 98—99° unter theilweiser Zersetzung siedend. Die Verbindung zerfällt überhaupt leicht in Jodwasserstoff und Isobutylen, so dass bei der Verseifung selbst mit sehr verdünnter weingeistiger Kalilauge oder mit feuchtem Silberoxyd neben dem Trimethylcarbinol Isobutylen auftritt (12). Schon durch Schütteln mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird das Jodid allmählich in den Alkohol übergeführt. Die Einwirkung von trocknem Zinkoxyd führt zur Bildung von Isotributylen, diejenige von Natrium in der Hitze zu Isobutylen, Isotributylen und Wasserstoff (56). Mit trocknem Quecksilberoxyd entsteht das Nitril der Trimethylessigsäure (20), mit Zinkäthyl das Trimethyläthylmethan (57).

Butylalkohole, $C_4H_9 \cdot OH$.

1. Normaler Butylalkohol (Propylcarbinol), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Von Schöyen (2) als Derivat des normalen Butans beobachtet, von Lieben und Rossi (14) aus normalem, durch Destillation von buttersaurem mit ameisensaurem Calcium erhaltenen Butylaldehyd dargestellt und zuerst untersucht. Der Alkohol befindet sich auch bereits unter den Produkten der trocknen Destillation von buttersaurem und ameisensaurem Calcium (59). Er entsteht gleichfalls durch Reduction des Buttersäureanhydrids (58, 15) und des Crotonaldehyds (60), ferner bei der Schizomycetengährung aus Glycerin (61—64). Nach Rabuteau (65) soll er sich neben dem Isobutylalkohol in Fuselölen vorfinden. Linnemann (48) fand ihn darin nicht.

Darstellung. Normaler Butylaldehyd wird in wässriger Lösung unter jeweiligem Ansäuern mit Schwefelsäure mit einprocentigem Natriumamalgam behandelt, der rectificirte Alkohol durch kohlensaures Kalium getrocknet (14). — Ein Gemenge von Buttersäureanhydrid mit der drei- bis vierfachen Menge Buttersäure wird bei 0° mit 5 proc. Natriumamalgam behandelt, der über kohlensaurem Kalium rectificirte Alkohol schliesslich durch Erhitzen mit Aetzbaryt auf 120° völlig

entwässert (15). — Ein frisch bereitetes Gemenge von 1 Mol. Butyrylchlorid mit 2 Mol. Buttersäure wird mit 3 proc. Natriumamalgam (66) oder besser mit Natrium (67) behandelt, der durch kohlensaures Kalium abgeschiedene Buttersäure-Butylester durch anhaltendes Erhitzen mit conc. Kalilauge auf 150° verseift. — Auch die Gährung des Glycerins eignet sich zur praktischen Gewinnung des Alkohols (61).

Farblose, etwas dickliche Flüssigkeit von fuseligem Geruch. Mit stark leuchtender Flamme brennend. Optisch inaktiv. Bei —22° noch nicht fest. 1 Vol. löst sich bei 22° in 12 Vol. Wasser und vermag seinerseits 0·15 Vol. Wasser zu lösen. Salze, wie kohlensaures Kalium, Chlorcalcium, scheiden den Alkohol aus seiner wässrigen Lösung ab. Von concentrirter Salzsäure wird er leicht gelöst. Siedep. 116·88° (corr.). Spec. Gew. 0·8239 bei 0°, 0·8135 bei 22° (15). Spec. Brechungsvermögen 0·4903 (49). Ein Gemenge des Alkohols mit Wasser siedet constant bei 93° und das Destillat enthält annähernd 1 Vol. Wasser auf 2 Vol. Alkohol (63). Oxydationsmittel führen den Alkohol in Butylaldehyd und Buttersäure über.

2. Isobutylalkohol (Isopropylcarbinol, Gährungsbutylalkohol), $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Dieser zweite primäre Alkohol wurde zuerst 1852 von WURTZ aus Kartoffelfuselöl abgeschieden (68), worin er indess nicht immer vorkommt (69). Er ist gewöhnlich auch im Runkelrübenfuselöl enthalten (16) (70, vergl. 71). Das Römisch-Camillenöl enthält neben andern Estern den Isobuttersäure- und den Angelicasäureester des Isobutylalkohols (72). Künstlich bildet sich der Alkohol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser aus dem Isobutylchlorhydrin, $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot OH$, welches durch Addition von unterchloriger Säure zu Isobutylen entsteht (12).

Reindarstellung. Der durch wiederholte Fractionirung des Fuselöls möglichst gereinigte Alkohol wird in Jodid übergeführt, das bei etwa 121° siedende Isobutyljodid von Aethyl-, Propyl- und Amyljodid durch fractionirte Destillation befreit, in den Essigsäureester verwandelt, dieser durch conc. Kalilauge verseift, der Alkohol durch kohlensaures Kalium getrocknet und rectificirt (16, 48) (vergl. 71, 73, 74).

Farblose Flüssigkeit, dünnflüssiger als der Amylalkohol, diesem ähnlich, aber schwächer riechend, optisch inaktiv, leicht entzündlich, mit leuchtender Flamme brennend. 1 Thl. des Alkohols löst sich bei 15° in 10 Thln. Wasser und vermag seinerseits 0·15 Thle. Wasser zu lösen. Leicht lösliche Salze scheiden den Alkohol aus seiner wässrigen Lösung ab.

Siedep. 108·4°. Spec. Gew. 0·8168 bei 0°, 0.8003 bei 18° (48). Spec. Brechungsvermögen 0·4887 (49). Ueber das specifische Gewicht der wässrigen Lösungen s. (75). Ein Gemenge des Alkohols mit Wasser siedet constant bei 90·5° und das Destillat enthält ungefähr 1 Vol. Wasser auf 5 Vol. Alkohol (76).

Bei der Oxydation des Isobutylalkohols durch Chromsäuremischung entstehen Isobutylaldehyd, Isobuttersäure und ausserdem — durch weitere Oxydation der letzteren (77, 79) Aceton, Kohlensäure und Essigsäure (78).

Chlorcalcium löst sich in dem Isobutylalkohol auf und bildet damit eine krystallisirbare Verbindung. Mit Kalium entsteht das krystallinische Aethylat, C_4H_9OK (19). Ein Aluminiumäthylat, $(C_4H_9O)_6Al_2$, wurde durch Einwirkung von Aluminium und Jod auf den Alkohol dargestellt (80).

3. Secundärer Butylalkohol (Methyläthylcarbinol, Butylenhydrat), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Zuerst von DE LUYNES aus secundärem Butyljodid (aus Erythrit) dargestellt (81, 82). Da dieses secundäre Jodid auch aus Jodwasserstoff und normalem Butylen entsteht, welches letzteres aus dem normalen Butyljodid erhalten wird, so ist auf diesem Wege die Ueberführung des normalen Butyl-

alkohols in den secundären möglich. Der secundäre Alkohol entsteht ferner bei Einwirkung von Natriumamalgam auf das Chlorhydrin $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, welches sich durch Addition von unterchloriger Säure zu Pseudobutylen bildet (84). Wenn Zinkäthyl unter einer schützenden Schicht von Benzol mit Glycoljodhydrin zusammentrifft, so treten die folgenden Reactionen ein:

$$C_2H_4{<}^{J}_{OH} + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}Zn = C_2H_6 + C_2H_4{<}^{J}_{OZnC_2H_5} \cdot -$$

$$2C_2H_4{<}^{J}_{OZnC_2H_5} + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}Zn = ZnJ_2 + 2C_2H_4{<}^{C_2H_5}_{OZnC_2H_5}.$$

Die letztere Verbindung liefert bei der Zersetzung mit Wasser den secundären Butylalkohol (85).

Man erhält diesen Alkohol ferner, wenn man auf ein Gemenge von gleichen Molekülen Methyljodid, Aethyljodid und Ameisensäure-Aethylester überschüssiges Zink und etwas Zinknatrium einwirken lässt und das Produkt mit Wasser behandelt (86).

Die krystallinische Verbindung $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot ZnC_2H_5$, welche aus Zinkäthyl und Acetaldehyd entsteht, zersetzt sich mit Wasser in Zinkhydroxyd, Aethan und secundären Butylalkohol (87).

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Normalbutylamin entsteht neben dem normalen Alkohol und Butylen (vermuthlich aus letzterem und Wasser) auch etwas secundärer Butylalkohol (88). Dieser Alkohol muss endlich durch Behandlung des Methyläthylketons mit Natriumamalgam und Wasser erhalten werden können.

Darstellung. Secundäres Butyljodid wird allmählich zu mit Eisessig angeriebenem essigsaurem Silber hinzugefügt und am Rückflusskühler auf schliesslich etwa 120° erhitzt. Es entstehen in ungefähr äquivalenten Mengen Pseudobutylen und der Essigester des secundären Butylalkohols. Dieser Ester wird durch anhaltendes Erhitzen mit sehr conc. Kalilauge auf 110° verseift, der abgehobene Alkohol durch kohlensaures Kalium, schliesslich durch Erhitzen mit etwas Natrium entwässert und rectificirt (33).

Wasserhelle Flüssigkeit von angenehm weingeistigem Geruch, in Wasser etwas löslich, durch Salze daraus abscheidbar. Siedep. 99° bei 738·8 Millim. Spec. Gew. 0·827 bei 0°, 0·810 bei 22° (33). Bei der Oxydation liefert der Alkohol zunächst Methyläthylketon, dann Essigsäure. Beim Erhitzen auf 240—250° spaltet er sich in Wasser und Pseudobutylen (82).

4. Tertiärer Butylalkohol (Trimethylcarbinol), $(CH_3)_3 \cdot COH$. Zuerst von BUTLEROW 1863 dargestellt durch Einleiten von Carbonylchlorid in Zinkmethyl und Behandeln der entstandenen, die Verbindung $(CH_3)_3 \cdot CO \cdot ZnCH_3$ enthaltenden Krystallmasse mit Wasser (90).

Diese krystallisirte Verbindung entsteht auch, wenn man 1 Vol. Acetylchlorid bei 0° sehr allmählich mit 4 Vol. Zinkmethyl versetzt:

$$CH_3 \cdot COCl + 2(CH_3)_2Zn = (CH_3)_3 \cdot CO \cdot ZnCH_3 + ZnCH_3Cl.$$

Zusatz von Wasser zum Reactionsprodukt bewirkt die Zersetzung:

$$(CH_3)_3 \cdot CO \cdot ZnCH_3 + Zn \cdot CH_3 \cdot Cl + 4H_2O = (CH_3)_3 \cdot COH + 2CH_4 + 2Zn(OH)_2 + HCl$$ (19, 96). —

Isobutylen verbindet sich mit Jodwasserstoff zu tertiärem Butyljodid, aus welchem durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in der Kälte das Trimethylcarbinol erhalten wird (50, 91). Ebenso erhält man diesen tertiären Alkohol, wenn Isobutylen von Schwefelsäure absorbirt und die Flüssigkeit mit Wasser destillirt wird (94, 95). Da das Isobutylen aus Isobutyljodid durch Kalilauge ge-

wonnen wird, so erlauben diese Reactionen die Ueberführung des Isobutylalkohols in Trimethylcarbinol.

Lässt man bei Gegenwart von Eisessig essigsaures Silber oder besser Silberoxyd oder Quecksilberoxyd auf Isobutyljodid einwirken, so bildet sich neben dem (bei Anwendung von trocknem essigsaurem Silber allein entstehenden) Essigester des Isobutylalkohols auch derjenige des Trimethylcarbinols, so dass durch Verseifung des Produkts und Fractionirung dieser tertiäre Alkohol gewonnen werden kann (51, 83, 52, 92). Ebenso entsteht Trimethylcarbinol beim Behandeln des Isobutylamins mit salpetriger Säure (83). Durch Destillation des aus Isobutyljodid und trocknem cyansaurem Silber entstehenden Cyanats mit Kaliumhydroxyd wird neben wenig Isobutylamin die Aminbase des Trimethylcarbinols erhalten, welche mit salpetriger Säure in normaler Weise diesen Alkohol bildet (53, 83).

Das tertiäre Butylchlorid wird bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 100° vollständig in Trimethylcarbinol und Salzsäure zerlegt (12), das tertiäre Butyljodid sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in entsprechender Weise zersetzt (56). Durch Verseifung eines aus käuflichem Butylalkohol dargestellten Butylchlorids erhielt BUTLEROW (12) auch etwas Trimethylcarbinol und hielt darnach das Vorkommen dieses Alkohols im Gährungsbutylalkohol für wahrscheinlich. Nach FREUND ist derselbe nicht darin enthalten; es entsteht aber neben Isobutylchlorid in erheblicher Menge das tertiäre Butylchlorid bei der Behandlung reinen Isobutylalkohols mit überschüssiger Salzsäure (93).

Darstellung. Man lässt Isobutylen unter guter Kühlung von Schwefelsäure absorbiren, die mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, versetzt die Flüssigkeit unter Vermeidung des Erhitzens mit viel Wasser und destillirt (94).

Man sättigt Isobutylalkohol mit Chlorwasserstoff, setzt das zehnfache Gewicht concentrirter wässriger Salzsäure hinzu und erhitzt einen Tag lang im Wasserbad. Die erhaltenen Butylchloride werden mit etwas rauchender Salzsäure gewaschen und mit dem sechsfachen Volumen Wasser in geschlossenen Röhren auf 100° erhitzt, wobei nur das tertiäre Chlorid in den Alkohol und Salzsäure zerfällt. Die vom unangegriffenen Isobutylchlorid getrennte wässrige Flüssigkeit wird destillirt, der Alkohol aus dem Destillat durch Potasche abgeschieden und getrocknet (93). Vergl. (83).

Farblose, feste, krystallinische Masse, beim langsamen Erstarren oft grosse, rhombische Prismen oder Tafeln bildend. Schmp. 25—25,5° (97), 29° (93). Der geschmolzene Alkohol ist eine dickliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Spec. Gew. 0·7788 bei 30°. Ausdehnungscoefficient zwischen 30 und 50° = 0·0136 (97), vergl. (17, 98). Siedep. 82·94° (corrig.) (17).

Geringe Spuren Wasser erniedrigen den Schmelzpunkt sehr merklich. An der Luft zieht der Alkohol rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst. Er bildet mit Wasser unter erheblicher Concentration ein bestimmtes Hydrat, $2C_4H_{10}O + H_2O$, welches bei 80° siedet, noch bei 0° flüssig bleibt, aber in Kältemischung zu einer aus feinen, seideglänzenden Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Spec. Gew. des Hydrats = 0·8276 bei 0°; Ausdehnungscoefficient zwischen 0 und 30° = 0·00108 (97).

Völlig entwässertes Chlorcalcium löst sich in erwärmtem Trimethylcarbinol auf. Die Lösung erstarrt zu einer festen Masse, welche bei Anwendung von 1 Mol. Chlorcalcium auf 2 Mol. des Alkohols diesen erst bei 150—200°, schliesslich unter theilweiser Aetherbildung, wieder abgiebt (17).

Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Trimethylcarbinol Kohlensäure, Essigsäure und etwas Isobuttersäure (99).

Bei vorsichtigem Eintröpfeln concentrirter Salpetersäure in den Alkohol entsteht neben Essigsäure und anderen Produkten Nitroisobutylen (100). Durch Einwirkung von Chlor wurden Pentachlorbutylen (101) und gechlorte Butane (102) erhalten. —

Das Trimethylcarbinol spaltet sich leicht in Wasser und Isobutylen. Mit concentrirter Schwefelsäure entstehen verschiedene Polymere des letzteren. Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, erzeugt bei 100° wesentlich Diisobutylen (103). Mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure löst den Alkohol ohne Trübung, und beim Erhitzen der Lösung entsteht Isobutylen neben Polymeren.

Zusammengesetzte Aether (Ester) der Butylalkohole.

Salpetersäure-Isobutylester, $NO_3 \cdot C_4H_9$. Durch Zusatz von unzureichendem Isobutyljodid zu einem trocknen Gemisch von salpetersaurem Silber und Harnstoff (16), sowie durch Eintragen von Isobutylalkohol in ein stark abgekühltes Gemisch von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure (104) dargestellt. Siedep. 123°. Spec. Gew. 1·0384 bei 0°, 1,020 bei 16° (104).

Salpetrigsäure-Isobutylester, $NO_2 \cdot C_4H_9$. Durch langsames Einleiten von salpetriger Säure in den Alkohol gewonnen. Gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, bei ungefähr 67° siedend. Spec. Gew. 0·894 bei 0°, 0·877 bei 16° (104).

Der Salpetrigsäureester des Trimethylcarbinols, $NO_2 \cdot C_4H_9$, entsteht neben etwas tertiärem Nitrobutan bei Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf tertiäres Butyljodid. In Wasser wenig lösliche, bei 76—78° siedende Flüssigkeit (105).

Normalbutylschwefelsäure, $SO_4H \cdot C_4H_9$. —

Das Bariumsalz krystallisirt in Blättchen mit $1H_2O$ (106).

Isobutylschwefelsäure, $SO_4H \cdot C_4H_9$ (16). —

Das Bariumsalz, ($2H_2O$), bildet leicht lösliche, grosse, rhombische Blätter. Spec. Gew. 1·778 (107). Das Calciumsalz krystallisirt wasserfrei in leicht löslichen, mikroskopischen, sechseckigen Blättchen, das Kaliumsalz aus heissem Alkohol in breiten, perlmutterglänzenden, ebenfalls wasserfreien Blättern.

Isobutylschwefelsäurechlorid, $C_4H_9O \cdot SO_2Cl$, entsteht aus dem Isobutylalkohol durch Sulfurylchlorid. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur verharzt (108).

Schwefelsäure-Isobutylester, $SO_4(C_4H_9)_2$, entsteht in der Kälte aus Isobutyljodid und schwefelsaurem Silber, wird aber sofort grossentheils zersetzt (16). Die gemischten Ester $SO_4(CH_3)(C_4H_9)$ und $SO_4(C_2H_5)(C_4H_9)$ wurden durch Einwirkung des Isobutylschwefelsäurechlorids auf Methyl- resp. Aethylalkohol gewonnen (Behrend).

Isobutylphosphorigsäurechlorid, $C_4H_9 \cdot POCl_2$, wurde als Produkt der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Isobutylalkohol erhalten. Wasserhelle Flüssigkeit. Siedep. 154—156°. Spec. Gew. 1·191 bei 0°. Zerfällt mit Wasser in phosphorige Säure und den Alkohol (109).

Borsäure-Isobutylester, $BO_3(C_4H_9)_3$, durch Erhitzen des Isobutylalkohols mit Borsäureanhydrid auf 160—170° dargestellt, ist eine leicht bewegliche, bei 212° siedende Flüssigkeit (110).

Kieselsäure-Isobutylester, $SiO_4(C_4H_9)_4$. Durch Siliciumchlorid aus dem Alkohol gewonnen. Leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, an Butylalkohol erinnernden Geruch. Siedep. 256—260°. Spec. Gew. 0·953 bei 15° (111).

Kohlensäure-Normalbutylester, $CO_3(C_4H_9)_2$. Aus dem normalen Butyljodid durch kohlensaures Silber gewonnen. Siedep. 207° bei 740 Millim. Spec. Gew. 0·9407 bei 0°, 0·9111 bei 40° (106).

Kohlensäure-Isobutylester, $CO_3(C_4H_9)_2$. Durch Erhitzen von Isobutyljodid mit kohlensaurem Silber (16), durch Einwirkung von Chlorcyan auf feuchten Isobutylalkohol (112), am besten aus Chlorkohlensäure-Isobutylester und Isobutylalkohol (113) zu gewinnen. Angenehm c&ende Flüssigkeit. Siedep. 190·3° (corrig.). Spec. Gew. 0·919 bei 15°. Brechungsexponent wenn ei 22° (113).
destillirt

Chlorkohlensäure-Isobutylester, $Cl\cdot CO\cdot OC_4H_9$, durch Einwirkung von Phosgen auf den Alkohol erhalten, siedet bei 128·8° (corrig.). Spec. Gew. 1·053 bei 15° (113).

Kohlensäure-Methyl-Isobutylester, $CO_3(CH_3)(C_4H_9)$. Siedep. 143·6° (corrig.). Spec. Gew. 0·951 bei 27° (113).

Kohlensäure-Aethyl-Isobutylester, $CO_3(C_2H_5)(C_4H_9)$. Siedep. 160·1° (corrig.). Spec. Gew. 0·931 bei 27° (113).

Orthokohlensäure-Isobutylester, $CO_4(C_4H_9)_4$. Aus Natriumisobutylat und Chlorpikrin erhalten. Siedep. 244·9° (corrig). Spec. Gew. 0·900 bei 8° (113).

Carbaminsäure-Isobutylester (Isobutylurethan), $C_4H_9\cdot CO_2\cdot NH_2$. Durch Einwirkung von Chlorcyan auf Isobutylalkohol (112), sowie von Ammoniak auf Chlorkohlensäure-Isobutylester (114) und auf Isobutylthiokohlensäure-Aethylester (115) dargestellt. Perlmutterglänzende Blättchen, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Schmp. 55°. Siedep. 206 bis 207° (114).

Aethylthiokohlensäure-Isobutylester, $C_2H_5O\cdot CO\cdot SC_4H_9$. Aus Chlorkohlensäure-Aethylester und Natriumisobutylmercaptid. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·9938 bei 10°. Siedep. 190—193°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Aethylurethan und Isobutylmercaptan, mit alkoholischer Lösung von Aetzkali oder Kaliumsulfhydrat Isobutylmercaptan, Kohlensäure und Alkohol (115).

Isobutylthiokohlensäure-Aethylester, $C_4H_9O\cdot CO\cdot SC_2H_5$. Aus Chlorkohlensäure-Isobutylester und Natriumäthylmercaptid. Der vorigen, isomeren Verbindung äusserst ähnlich. Spec. Gew. 0·9939 bei 10°. Siedep. 190—195°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Aethylmercaptan und Isobutylurethan, mit alkoholischer Kalilauge Aethylmercaptan, Kohlensäure und Isobutylalkohol (115).

Isobutylxanthogensäure, $C_4H_9O\cdot CS\cdot SH$ (114). Das Kaliumsalz entsteht auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Isobutylalkohol. Gelblich weisse Nadeln. Natriumsalz. Aehnliche Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist äusserst leicht löslich. Der Aethylester, $C_4H_9O\cdot CS\cdot SC_2H_5$, wurde aus dem Kaliumsalz durch Aethyljodid gewonnen. Gelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und anisartigem Geschmack. Siedep. 227—228°. Spec. Gew. 1·003 bei 17°. Der Isobutylester, $C_4H_9O\cdot CS\cdot SC_4H_9$, siedet bei 247—250°. Spec. Gew. 1·009 bei 12°.

Isobutyldioxysulfocarbonat, $(C_4H_9O\cdot CS_2)_2$, bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von isobutylxanthogensaurem Kalium. Schweres, gelbes Oel, bei —10° nicht fest, nicht destillirbar.

Thiocarbaminsäure-Isobutylester (Isobutylmonosulfurethan), $C_4H_9O\cdot CS\cdot NH_2$, entsteht neben isobutylxanthogensaurem Ammoniak und Schwefel beim Behandeln der vorigen Verbindung mit alkoholischem Ammoniak. Krystallisirt aus Weingeist oder Aether in grossen, gelblich weissen, rhombischen Tafeln, die bei 36° schmelzen und bei der Destillation grösstentheils in Cyansäure und Isobutylmercaptan zerfallen (116).

Die isomere Verbindung $C_4H_9S\cdot CO\cdot NH_2$ scheint neben der vorigen bei Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemenge von Isobutylalkohol mit Rhodankalium zu entstehen (116).

Perthiokohlensäure-Isobutylester, $CS_3(C_4H_9)_2$. Durch Erhitzen von trisulfokohlensaurem Kalium mit Isobutyljodid gewonnen. Orangerothes Oel, nur schwach riechend. Siedep. 285—289°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Rhodanammonium und Isobutylmercaptan (115).

Isobutylperthiokohlensäure, $C_4H_9S\cdot CS\cdot SH$. Das Natriumsalz entsteht aus Natriumisobutylmercaptid und Schwefelkohlenstoff. Gelbe, sehr leicht lösliche Nadeln (115).

Butyläther, $(C_4H_9)_2O$.

Normaler Butyläther, $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$. Durch Erhitzen von normalem Butyljodid mit Natriumbutylat am Rückflusskühler dargestellt. Siedepunkt 140·5° bei 741·5 Millim. Spec. Gew. 0·784 bei 0°, 0·7685 bei 20°, 0·7555 bei 40° (106).

Isobutyläther, $[(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2]_2O$. In noch etwas unreinem Zustande aus Isobutyljodid und Silberoxyd als eine bei 100—104° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit gewonnen (16).

Secundärer Butyläther, $\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH\right)_2O$. Entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das Aethylidenoxychlorid $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CHCl\cdot CH_3$. Siedepunkt 120—121°. Spec. Gew. 0·756 bei 21° (117).

Gemischte Butyläther.

Aethylbutyläther (normal), $C_2H_5\cdot O\cdot C_4H_9$. Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf normales Butylbromid oder -jodid erhalten. Siedep. 91·7° bei 742·7 Millim. Spec. Gew. 0·7694 bei 0°, 0·7522 bei 20°, 0·7367 bei 40° (14).

Aethylisobutyläther, $C_2H_5\cdot O\cdot C_4H_9$. Aus Aethyljodid und Kaliumisobutylat gewonnen. Siedep. 78—80°. Spec. Gew. 0·7507 (16).

Butylmercaptane, Butylsulfide u. s. w. siehe unter »Mercaptane«.

Nitrobutane.

Normales Nitrobutan, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$, entsteht neben dem Salpetrigsäure-Ester beim langsamen Eintragen von salpetrigsaurem Silber in normales Butyljodid. Angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, auf Wasser schwimmend, löslich in Kalilauge und durch Säuren wieder daraus abscheidbar. Siedep. 151—152°. Der Dampf ist nicht explosiv (118).

Monobromnitrobutan, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot NO_2$. Dargestellt durch Einwirkung von Brom auf Nitrobutankalium. Schweres, schwach gelbliches Oel, bei 180—181° fast ohne Zersetzung siedend, mit Wasserdämpfen flüchtig. Es besitzt die Eigenschaften einer Säure.

Dibromnitrobutan, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot NO_2$, entsteht bei Einwirkung von Brom auf Nitrobutan in Gegenwart von Kalilauge. Schweres, gelbliches, stechend riechendes Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig, für sich bei 203—204° unter geringer Zersetzung siedend. Unlöslich in Kalilauge.

Normales Dinitrobutan, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)_2$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Monobromnitrobutan erhalten (118):

$$C_3H_7\cdot CBr(NO_2)H + NO_2H = C_3H_7\cdot CBr(NO_2)(NO) + H_2O. —$$
$$C_3H_7\cdot CBr(NO_2)(NO) + H_2O = C_3H_7\cdot CH(NO_2)_2 + HBr.$$

Gelbliches Oel von eigenthümlich süsslichem Geruch. Bei etwa 190° beginnt es unter Zersetzung zu sieden. Es bildet mit Basen Salze, die nicht explosiv sind.

Kaliumsalz, $C_4H_7(NO_2)_2K$. Glänzende, goldgelbe Blättchen oder rechtwinklige Tafeln, in Wasser und Alkohol mit rein gelber Farbe löslich.

Silbersalz, $C_4H_7(NO_2)_2Ag$. Aus dem Kaliumsalz durch salpetersaures Silber fällbar. Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, tiefgelben, im reflectirten Licht blauvioletten Blättern.

Bromdinitrobutan, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(NO_2)_2$. In reinem Zustande als schwach gelbliches Oel durch Bromwasser aus Dinitrobutankalium erhalten.

Normalbutylnitrolsäure, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NO_2)(NOH)$. Entsteht bei der Behandlung des Nitrobutans mit salpetriger Säure als gelbliches, in Alkalien mit intensiv rother Farbe lösliches Oel (118).

Nitroisobutan, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot NO_2$, bildet sich neben dem Salpetrigsäureester bei vorsichtigem Hinzufügen von Isobutyljodid zu salpetrigsaurem Silber. Schwach gelbliches Oel von eigenthümlich pfefferminzartigem Geruch, auf Wasser schwimmend, löslich in Kalilauge. Es giebt keinen Niederschlag mit alkoholischer Natronlauge.

Monobromnitroisobutan, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CHBr\cdot NO_2$. Schweres Oel, leicht löslich in Natronlauge. Siedep. 173—175° (120).

Dibromnitroisobutan, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CBr_2\cdot NO_2$. Schweres, bei 180—185° siedendes Oel von stechendem Geruch, unlöslich in Natronlauge (119).

Dinitroisobutan, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH(NO_2)_2$. Durch Einwirkung von sal-

petriger Säure auf Monobromnitroisobutan erhalten. Gelbliches, nicht unzersetzt destillirbares Oel. Es bildet mit Basen Salze, welche nicht explosiv sind (120).

Kaliumsalz, $C_4H_7(NO_2)_2K$. Kleine, gelbe Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich.

Das Silbersalz, $C_4H_7(NO_2)_2Ag + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, sehr lichtempfindlichen Nadeln.

Bromdinitroisobutan, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CBr(NO_2)_2$. Durch Einwirkung von Bromwasser auf Dinitroisobutankalium erhalten. Farblose, kampherähnliche Masse. Schmp. 38°. Alkalien zersetzen die Verbindung sehr leicht unter Rückbildung von Dinitroisobutan (120).

Isobutylnitrolsäure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C(NO_2)(NOH)$. Aus Nitroisobutan durch salpetrige Säure entstehend. Syrupdicke Flüssigkeit, in Alkalien mit rother Farbe löslich, mit Silbersalzen einen orangefarbenen, leicht zersetzlichen Niederschlag gebend. Mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Isobuttersäure und Stickoxydul (119).

Secundäres Nitrobutan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$, entsteht neben normalem Butylen und dem Salpetrigsäureester aus secundärem Butyljodid und salpetrigsaurem Silber. Bei etwa 140° siedende Flüssigkeit von pfefferminzähnlichem Geruch.

Pseudobutylnitrol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)(NO) \cdot CH_3$. Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf secundäres Nitrobutan. Weisse, krystallinische Masse von stechendem Geruch, aus Chloroform gut krystallisirbar, in kaltem Aether schwer löslich, unlöslich in Wasser und Alkalien. Schmp. 58°. Die geschmolzene Verbindung sowie ihre Lösungen sind tief blau gefärbt (121).

Secundäres Dinitrobutan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_3$, entsteht aus dem Pseudonitrol, wenn dieses mit Chromsäure oxydirt oder für sich im Wasserbade erhitzt wird. Angenehm riechendes, leicht bewegliches, in Wasser untersinkendes, indifferentes Oel. Siedep. 199° (corrig.). Durch Zinn und Salzsäure werden Hydroxylamin und Methyläthylketon erzeugt (122).

Tertiäres Nitrobutan, $(CH_3)_3 \cdot C(NO_2)$, bildet sich in sehr zurücktretender Menge neben dem Salpetrigsäureester aus tertiärem Butyljodid und salpetrigsaurem Silber. Zwischen 110 und 130° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Alkalien, mit salpetriger Säure weder eine Nitrolsäure, noch ein Nitrol gebend; vergl. (124).

Butylamine.

Normales Butylamin, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Dargestellt durch Erhitzen des Isocyansäurebutylesters mit Alkalien (125, 88), durch Behandeln des Butyronitrils mit Zink und Schwefelsäure (126) und durch Reduction des Nitrobutans mittelst Zinn und Salzsäure (118). Leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, sehr hygroskopisch, an der Luft rauchend, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Spec. Gew. 0·7553 bei 0°, 0·7333 bei 26°. Siedep. 75·5° bei 740 Millim. (125).

Das Butylamin reducirt alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösungen (118). Mit salpetriger Säure giebt es ausser dem normalen Alkohol normales Butylen und secundären Butylalkohol (88).

Das salzsaure Salz trocknet über Schwefelsäure zu einer fettglänzenden, blättrigen, an feuchter Luft wieder zerfliessenden Masse ein. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 195° und ist in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung destillirbar (126).

Platindoppelsalz, $2(C_4H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl)PtCl_4$. In kaltem Wasser schwer lösliche, orangegelbe, rhombische Blätter (125, 126).

Normales Dibutylamin, $(C_4H_9)_2NH$. Zugleich mit dem Tributylamin als Nebenprodukt bei der Bereitung des Monamins aus rohem Isocyansäurebutyl

ester, sowie bei der Darstellung der normalen Baldriansäure aus rohem Butylcyanid erhalten (125, 106). Siedep. 158—160°.

Das Platindoppelsalz bildet schwer lösliche, lange, gelbe Nadeln.

Nitrosodibutylamin, $(C_4H_9)_2N \cdot NO$. Als Nebenprodukt bei der Behandlung unreinen Butylamins mit salpetriger Säure erhalten. Gelbliches Oel. Siedep. 234—237° (corr.) (88).

Normales Tributylamin, $(C_4H_9)_3N$. Neben der Ammoniumbase aus Mono- und Dibutylamin durch Erhitzen mit Butyljodid erhalten. Es wird aus seinen Salzen durch Alkalien oder Ammoniak als ölige Flüssigkeit ausgeschieden. Spec. Gew. 0·791 bei 0°, 0·7782 bei 20°, 0·7677 bei 40° gegen Wasser von gleicher Temperatur. Siedep. 211—215° (corrig.) bei 740 Millim. (106).

Tetrabutylammoniumjodid, $(C_4H_9)_4NJ$. Weisse, nicht hygroskopische, auch in Alkohol lösliche Blättchen (106).

Isobutylamin, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Dargestellt durch Erhitzen von Isobutylbromid mit alkoholischem Ammoniak auf 150° und vom Di- und Triamin nach der HOFMANN'schen Oxaläthermethode getrennt (127). Auch aus dem Isocyansäureisobutylester durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge gewonnen (16, 17), vergl. (145). Es entsteht in geringer Menge bei der Digestion von isobutylschwefelsauren Salzen mit Ammoniak (127). — Mit Wasser mischbare Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. Spec. Gew. 0·7357 bei 15° (17). Siedep. 65·5° (128).

Das salzsaure Salz ist zerfliesslich, bei 15° in 0·73 Thln. Wasser, leicht auch in Weingeist löslich. Es schmilzt bei 160°.

Das Platindoppelsalz bildet schwer lösliche, goldgelbe Schuppen (17).

Das Butylamin, welches neben Amylamin beim Kochen von Wolle mit concentrirter Kalilauge entsteht (130), sowie die von ANDERSON als Petinin bezeichnete Base $C_4H_{11}N$, welche sich unter den Destillationsprodukten der Knochen befindet (131), sind wahrscheinlich mit dem Isobutylamin identisch.

Diisobutylamin, $(C_4H_9)_2NH$. Durch Erhitzen von Isobutylbromid mit alkoholischem Ammoniak auf 150° dargestellt und durch Ueberführung in die Nitrosoverbindung gereinigt. Es wird aus seinen concentrirten Salzlösungen durch Kalilauge als leichtes Oel abgeschieden, welches bei 135—137° (uncorr.) siedet (129).

Das Platindoppelsalz ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Das Golddoppelsalz löst sich schwer in kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem in gelben, rechtwinkligen Tafeln.

Nitrosodiisobutylamin, $(C_4H_9)_2N \cdot NO$, entsteht bei der Behandlung des Diisobutylamins mit salpetriger Säure in der Hitze. Oelige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, in einer Kältemischung erstarrend, bei 213—216° unter geringer Stickstoffoxydentwicklung siedend. Beim Behandeln mit Salzsäuregas bei schliesslich 110° entsteht wieder Diisobutylamin (129).

Triisobutylamin, $(C_4H_9)_3N$ (127, 130, 129). Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, an Häringslake erinnerndem Geruch. Mit Wasser nicht mischbar. Spec. Gew. 0·785 bei 21°. Siedep. 184—186° (130). Beim Erhitzen der Base mit Isobutylbromid entsteht keine Ammoniumbase, sondern bromwasserstoffsaures Triisobutylamin und Butylen (127); durch Erhitzen mit Isobutyljodid auf 120—130° scheint indess Tetraisobutylammoniumjodid zu entstehen (130).

Das salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure und phosphorsaure Salz sind äusserst leicht löslich und zerfliesslich. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, orangerothen Blättern. Das Golddoppelsalz ist ein in Wasser fast unlöslicher, hellgelber Niederschlag (130).

Secundäres Butylamin, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. Durch Einwirkung von Ammoniak auf secundäres Butyljodid dargestellt (133), zur völligen Reinigung

in das Senföl (künstliches Cochleariaöl) übergeführt und durch concentrirte Schwefelsäure daraus regenerirt (134). Siedep. 63°. Durch weitere Einwirkung von secundärem Butyljodid entsteht Dibutylamin, aber nur schwierig das Triamin und anscheinend gar nicht die Ammoniumbase (134).

Das Platindoppelsalz bildet goldgelbe Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Tertiäres Butylamin, $(CH_3)_3 \cdot CNH_2$ (Trimethylcarbinamin), bildet sich, wenn der Isocyansäureester des Trimethylcarbinols mit Kaliumhydroxyd oder Salzsäure zersetzt wird. Jener Ester wird erhalten, wenn man Isobutyljodid ohne besondere Vorsichtsmaassregeln mit Silbercyanat behandelt, während bei gemässigter Einwirkung (bei Abkühlung oder Verdünnung mit Sand) wesentlich der Isocyansäure-Isobutylester resultirt (17, 135), vergl. (133). BUTLEROW erhielt das tertiäre Butylamin als Nebenprodukt bei der Bereitung der Trimethylessigsäure aus tertiärem Butyljodid und Quecksilbercyanid (136). Leicht bewegliche, stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, die mit wenig Wasser unter Erhitzung eine dickliche Flüssigkeit bildet. Durch Aetzkali oder kohlensaures Kalium wird es aus seiner wässrigen Lösung ölig abgeschieden und kann durch Bariumoxyd entwässert werden. Spec. Gew. 0·7137 bei 0°. Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 15° = 0·002. Siedep. 44·5° bei 745·7 Millim. (136).

Salzsaures Salz. In Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, aus letzterem in glänzenden Blättchen krystallisirend. Schmp. 273° (135).

Das Platindoppelsalz wird aus weingeistiger Lösung in grossen, monoklinen Prismen erhalten.

Salpetersaures Salz. Grosse, durchsichtige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle.

Das schwefelsaure Salz erhält man beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in grossen Blättern. Beim Eindampfen in der Wärme entweicht ein Theil der Base (136).

Tertiäres Dibutylamin, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot NH \cdot C(CH_3)_3$. Das Jodid entsteht aus der vorigen Base und tertiärem Butyljodid bei höchstens 50°. Bei dem Versuch, daraus durch Kalilauge die Base frei zu machen, sowie schon beim Kochen des Jodids mit Wasser zerfällt die Base in tertiäres Butylamin und Isobutylen (136).

Isobutylphosphine (137).

Isobutylphosphin, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot PH_2$. Neben dem Diphosphin durch Digeriren von Isobutyljodid mit Jodphosphonium und Zinkoxyd erhalten. Farblose, bei 62° siedende Flüssigkeit.

Diisobutylphosphin, $(C_4H_9)_2 \cdot PH$. Wasserhelle Flüssigkeit, die sich an der Luft äusserst leicht oxydirt, unter Umständen von selbst entzündet. Siedep. 153°.

Triisobutylphosphin, $(C_4H_9)_3P$. Durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit Isobutyljodid auf 100° erhalten. Siedep. 215°. Bildet mit überschüssigem Isobutyljodid bei langem Erhitzen auf 120° das Jodid der Phosphoniumbase.

Isopropylisobutylphosphin, $(C_3H_7)(C_4H_9)PH$. Siedep. 139—140°.

Aethylisopropylisobutylphosphin, $(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)P$. Siedep. ungefähr 190°.

Methyltriisobutylphosphoniumjodid, $(CH_3)(C_4H_9)_3PJ$. Schöne, auch in Alkohol lösliche Krystalle.

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodid, $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)PJ$. Gut krystallisirbar (137).

Isobutylphosphinsäure, $C_4H_9 \cdot PO_3H_2$. Aus salzsaurem Isobutylphosphin durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure erhalten. Paraffinartige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, bei 100° schmelzend. Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher Niederschlag (138).

Diisobutylphosphinsäure, $(C_4H_9)_2 \cdot PO_2H$. Produkt der Oxydation des Diisobutylphosphins. In Wasser unlösliches Oel (138).

Triisobutylarsin. Eine Verbindung dieser Base mit Arsenjodid wurde durch Einwirkung von gepulvertem Arsen auf Isobutyljodid bei 180° erhalten. Rothe Krystalle (139).

Metallisobutylverbindungen.

Quecksilberisobutyl, $Hg(C_4H_9)_2$, entsteht aus Isobutyljodid und Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigäther (104, 139). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von nur schwachem Geruch. Spec. Gew. 1·835 bei 15°. Siedep. 205—207° (139).

Zinkisobutyl, $Zn(C_4H_9)_2$. Durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit Zink auf 120—130° gewonnen. Bei 188° siedende, an der Luft sich lebhaft oxydirende Flüssigkeit (139).

Zinndiisobutyljodid, $Sn(C_4H_9)_2J_2$ (140), entsteht bei anhaltendem Erhitzen von Isobutyljodid mit Zinnfolie auf 120—125°. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 290—295°. Ammoniak oder Kalilauge fällen aus der wässrigen Lösung das

Zinndiisobutyloxyd, $Sn(C_4H_9)_2O$, in weissen Flocken. Mit verschiedenen organischen und unorganischen Säuren liefert dasselbe krystallisirbare Salze.

Das Chlorid, $Sn(C_4H_9)_2Cl_2$, siedet bei 260—262° und erstarrt bei +5° zu einer asbestähnlichen Krystallmasse.

Das Bromid ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls flüssig.

Zinntriisobutyljodid, $Sn(C_4H_9)_3J$ (139, 140), bildet sich, wenn Isobutyljodid mit einer Natrium-Zinnlegirung anhaltend erhitzt wird. Flüssigkeit von starkem, reizendem Geruch. Siedep. 284—285°.

Zinntriisobutylhydroxyd, $Sn(C_4H_9)_3 \cdot OH$, entsteht aus der vorigen Verbindung durch Kochen mit Kalilauge. Farblose, schwere, stark alkalische Flüssigkeit. Siedep. 311—314°.

Aluminiumisobutyl, $Al_2(C_4H_9)_6$ (139). Durch Erhitzen von Quecksilberisobutyl mit Aluminium auf 125—130° erhalten. Farblose, an der Luft weisse Dämpfe ausstossende Flüssigkeit, mit stark leuchtender Flamme brennbar. Wasser zersetzt die Verbindung stürmisch unter Bildung von Isobutan.

OSCAR JACOBSEN.

C

Cadmium.*) Geschichtliches. Als STROMEYER in Göttingen im Jahre 1817 bei Gelegenheit einer Apothekenrevision bemerkte, dass ein aus der Fabrik von Salzgitter bezogenes Zinkcarbonat nach dem Glühen eine gelblich bräunliche Farbe behielt, obgleich es eisenfrei war, fand er alsbald, dass die Ursache davon

*) 1) STROMEYER, SCHWEIGGER's Journ. 21. pag. 297; 22, pag. 362. 2) HERMANN, GILB. Ann. 59, pag. 95. 3) LÖWE, POGG. Ann. 38, pag. 161. 4) MUSPRATT's Chemie, 4. Aufl. pag. 4. 5) SCHRÖDER, POGG. Ann. 106, pag. 226; 107, pag. 113. 6) WOOD, WATT's Dictionary. 7) DITTE, Compt. rend. 73, pag. 945. 8) CARNELLEY u. CARLETON WILLIAMS. Chem. soc. J. 33, pag. 287. 9) STE. CLAIRE-DEVILLE u. TROOST, Ann. 113, pag. 46; Compt. rend. 52, pag. 920. 10) LENSSEN, J. prakt. Ch. 79, pag. 281. 11) HUNTINGTON, Zeitschr. anal. Ch. 21, pag. 319. 12) KÄMMERER, Ber. 7, pag. 1724. 13) LORENZ, WIEDEM. Ann. 13, pag. 422 u. 582; LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Physik. Chem. Tab., pag. 231. 14) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 130, pag. 50. 15) BUNSEN, POGG. Ann. 141, pag. 1. 16) PERSOZ, POGG. Ann. 76, pag. 426. 17) GAUGAIN, Compt. rend. 42, pag. 430. 18) CROOKEWITT, J. prakt. Ch. 45, pag. 87. 19) KOPP, Ann. 40, pag. 186. 20) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 110, pag. 21. 21) WOOD, DINGL. polyt. Journ. 158, pag. 271, 376; 164, pag. 108. 22) EVANS, DINGL. pol. J. 115, pag. 397, 466. 23) LIPOWITZ DINGL. pol. Journ. 158, pag. 376. 24) v. HAUER, DINGL. pol. J. 177, pag. 154; J. pr. Ch. 63, pag. 432; 64, pag. 477; 66, pag. 176; 69, pag. 121; 72, pag. 338. 25) SIDOT, Compt. rend. 69, pag. 201. 26) SCHÜLER, Ann. 87, pag. 34. 27) CROFT, Ann. 44, pag. 263. 28) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 241. 29) BERZELIUS, POGG. Ann. 1, pag. 26. 30) SIDOT, Compt. rend. 62, pag. 999. 31) HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 93, pag. 826. 32) LITTLE, Ann. 112, pag. 211. 33) UELSMANN, Ann. 116, pag. 122. 34) MARGOTTET, Compt. rend. 85, pag. 1142. 35) EMMERLING, Ber. 1879, pag. 154. 36) OPPENHEIM, Ber. 1872, pag. 979. 37) REGNAULT, Compt. rend. 76, pag. 283. 38) ORDWAY, Jahresber. 1859, pag. 115. 39) WÄCHTER, J. prakt. Ch. 30, pag. 321. 40) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 74. 41) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 566. 42) LANG, Jahresber. 1862, pag. 99. 43) HAMPE, Ann. 125, pag. 334. 44) v. HAUER, J. prakt. Ch. 72, pag. 372. 45) H. ROSE, POGG. Ann. 20, pag. 152. 46) MALAGUTI u. SARZEAU, Ann. Chim. Phys. [3] 9, pag. 431. 47) MÜLLER, Ann. 149, pag. 70. 48) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 67, pag. 256 49) FORDOS u. GÉLIS, J. prakt. Ch. 29, pag. 288. 50) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 153. 51) REYNOSO, Jahresber. 1852, pag. 319. 52) PERSOZ, Ann. Chim. Phys. 56, pag. 334. 53) H. ROSE, Ann. 84, pag. 212. 54) GROTHE, J. prakt. Ch. 92, pag. 175; FOLLENIUS, Ztschr. anal. Ch. 13, pag. 289. 55) FOLLENIUS, Ztschr. anal. Ch. 13, pag. 286. 56) BEILSTEIN u. JAWEIN, Ber. 1879, pag. 759. 57) SCHIFF, Ann. 115, pag. 73. 58) FOLLENIUS, Ztschr. anal. Ch. 13, pag. 412. 59) DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 90, pag. 773 u. BECQUEREL, Ann. chim. 68, pag. 73.

die Gegenwart eines neuen Metalloxyds sei (1). Etwas später wurde bei einer gleichen Gelegenheit Zinkoxyd als arsenikhaltig angesehen, weil es mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab. HERMANN, aus dessen Fabrik in Schönebeck dies Zinkoxyd bezogen war, wies nach, dass es frei von Arsenik war, aber einen neuen Körper enthielt (2). Er schickte von diesem aus Schlesien stammenden Zinkoxyd an STROMEYER, der das entdeckte Oxyd näher untersuchte (1) und zu Metall reducirte, welchem er den Namen Cadmium (von *cadmia fornacum*, Ofenbruch oder καδμία, Galmei) gab, während GILBERT den Namen Junonium vorgeschlagen hatte.

Vorkommen. Schwefel-Cadmium, CdS, bildet das Mineral Greenockit, zuerst bei Bishoptown in Schottland gefunden. In geringer Menge ist Cadmium ein häufiger Begleiter der Zinkblende und des Galmeis. In der schwarzen, strahligen Blende von Przibram fand AL. LÖWE 1·5—1·75 $\frac{0}{0}$ Cadmium (4).

Darstellung. Da der Siedepunkt des Cadmiums (etwa 800°) niedriger als der des Zinks (etwa 940°) liegt, so entwickeln sich bei der Destillation des Zinks zuerst Cadmiumdämpfe, die zusammen mit Zinkdämpfen an der Luft verbrennen. Das Oxyd wird mit Kohle geglüht und das Cadmium durch Destillation von dem Oxyd möglichst getrennt. Reiner erhält man das Metall, indem man das Roh-Cadmium in Salzsäure löst und durch Zink das Cadmium ausfällt. Oder die saure Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelcadmium wird abfiltrirt und von neuem in Säuren gelöst. Aus dieser Lösung wird durch kohlensaures Ammoniak das Cadmium als Carbonat gefällt, das nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen mit Kohle reducirt wird.

Hüttenmännisch wird das Cadmium aus Zinkofenrauch und Zinkstaub gewonnen. In Oberschlesien wird der bräunlich gelbe Zinkrauch bei schwacher Rothgluth mit Coksklein erhitzt. Die dazu gebrauchte Muffel mündet in eine Vorlage aus Eisenblech, in welcher sich Zinkdampf in Tröpfchen condensirt, während zinkarmes Cadmiumoxyd im vorderen Theile des Vorstosses sich absetzt und Gase durch einen durchlöcherten Holzpflock entweichen können. Das angereicherte Oxyd wird in kleinen Mengen mit Holzkohle gemischt und aus einer kleinen Eisenretorte bei schwacher Rothgluth destillirt. Das übergegangene Cadmium wird in Sandformen zu kleinen cylindrischen Stangen gegossen. Ein etwas erheblicher Zinkgehalt macht das Cadmium spröde.

In ähnlicher Weise verfährt man in Belgien, zu Engis, wo eine cadmiumreiche Blende verhüttet wird, indem man den Flugstaub durch Erhitzen mit Steinkohlenpulver erst anreichert und dann das angereicherte Oxyd reducirt.

Da bei diesen Verfahren das Cadmium nie ganz zinkfrei wird, so hat JAECKEL die Gewinnung auf nassem Wege empfohlen (4). Das cadmiumhaltige Zink wird granulirt und mit soviel Salzsäure übergossen, dass ersteres im Ueberschuss bleibt. Es löst sich nur Zink, da etwa aufgelöstes Cadmium von dem überschüssigen Zink wieder gefällt wird. Die Lösung wird mit Zinkstaub völlig gesättigt und durch Kalkmilch wird daraus Zinkoxyd gefällt. Der cadmiumreiche Rückstand wird wieder mit Salzsäure behandelt, so dass sich etwas Cadmium mit auflöst, welches durch Zink gefällt wird. Der aus Cadmium und Blei bestehende Rückstand wird mit Kohle reducirt und das Cadmium abdestillirt.

In Schlesien (Reg.-Bez. Oppeln) wurden im Jahre 1882 auf den Zinkhütten 3671 Kgrm. Cadmium im Werthe von 34537 Mark gewonnen.

Eigenschaften. Das Cadmium ist ein zinnweisses, glänzendes, geschmeidiges

Metall, härter als Zinn, lässt sich mit dem Messer schneiden. Beim Biegen wird ein Geräusch wie das sogen. Zinngeschrei hörbar.

Das Volumgewicht wurde von STROMEYER zu 8·604, das des gehämmerten Metalls zu 8·6944 bestimmt (1); SCHRÖDER (5) fand 8·546 bezw. 8·667. Es schmilzt bei 315° [WOOD (6), DITTE (7)] und siedet bei etwa 800° (59) (DEVILLE und TROOST) (1859), bei 763—772° (CARNELLEY und CARLETON WILLIAMS (8). Der Dampf ist dunkelgelb und hat das Volumgewicht 3·94 (DEVILLE u. TROOST) (9), oder auf Wasserstoff bezogen 55·8. Das Molekulargewicht des Cadmiums ist also 2 × 55·8 = 111·6.

Das Atomgewicht wurde von STROMEYER (4) zu 111·2 bestimmt, von DUMAS zu 112·03, von LENSSEN (10) (1860) zu 111·76, von HUNTINGTON (11) (1881) zu 111·9. Die wahrscheinlichste Zahl ist 111·7. Das Atomgewicht stimmt also überein mit dem Molekulargewicht, d. h. das Molekül Cadmium besteht aus einem Atom. Cd ist in seinen Verbindungen zweiwerthig.

Das Cadmium krystallisirt in regulären Octaedern, Dodecaedern und anderen Formen, die besonders deutlich auftreten, wenn das Metall im Wasserstoffstrom sublimirt wird (KÄMMERER) (12).

Die elektrische Leitungsfähigkeit des Cadmiums, bezogen auf Quecksilber von 0°, beträgt bei 0° 13·46 (LORENZ) (13). Die Leitungsfähigkeit für Wärme, bezogen auf die des Silbers, = 100, ist 20·06 (LORENZ) (13). Der lineare Ausdehnungscoefficient zwischen 0 und 100° ist 0·00003159 (MATTHIESSEN) (14).

Die specifische Wärme des Cadmiums zwischen 0 und 100° ist nach BUNSEN (15) 0·0548, die Atomwärme also = 6·1, die latente Schmelzwärme nach PERSON (16) 13·66 Kg. cal. Bei Bildung des Cadmiumhydroxyds wird eine Wärme von (Cd, O, H_2O) = 65·680 cal. entwickelt.

Oxyde, Halogen-, Schwefel-, Phosphor- u. dergl. Verbindungen.

Cadmiumoxyd, CdO, braunes, amorphes Pulver, welches entsteht, wenn das Metall an der Luft verbrannt wird, oder wenn das Hydroxyd oder Carbonat oder Nitrat erhitzt wird. Im Sauerstoffstrom bei Weissgluth erhitzt sublimirt es in dunkelrothen Krystallen (SIDOT) (25), beim Glühen des Nitrats bildet es dunkelblauschwarze, mikroskopische Octaeder (SCHÜLER) (26). Vol.-Gew. 6·9502. Es wird schon bei mässiger Rothgluth durch Kohle reducirt. Beim Erhitzen auf Kohle mittelst des Löthrohrs verbrennt das verdampfende Metall und bildet einen braunen, wohl als Pfauenschweif bezeichneten Beschlag.

Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$, wird als weisser, amorpher Niederschlag durch Fällen der Lösung eines Cadmiumsalzes mittelst Alkali erhalten. Bei 300° verliert es Wasser und verwandelt sich in das Oxyd (H. ROSE) (45).

Die Cadmiumsalze sind farblos oder weiss, die wässrige Lösung derselben reagirt sauer; sie sind giftig.

Cadmiumchlorid, $CdCl_2$. Beim Abdampfen der Lösung des Metalls, Oxyds oder Carbonats in Salzsäure bilden sich Prismen von der Formel $CdCl_2 + 2H_2O$, welche leicht verwittern. Beim Erhitzen geht das Krystallwasser fort, dann tritt Schmelzung ein, dann Sublimation in perlmutterglänzenden Blättchen vom Vol.-Gew. 3·625. Das Chlorcadmium ist in Wasser leicht löslich; bei 20° lösen 100 Thle. Wasser 140·8 $CdCl_2$.

Wasserfreies Chlorcadmium absorbirt unter Wärmeentwicklung Ammoniakgas (CROFT). Aus einer Lösung von Chlorcadmium in conc. Ammoniakflüssigkeit

scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von Cadmiumdiammonchlorür aus, die nach v. HAUER die Zusammensetzung $CdCl_2$, $2NH_3$ oder $Cd(NH_3Cl)_2$ haben (24). Aus höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit krystallisirt Cadmiumhexammonchlorür, $Cd(NH_3)_6Cl_2$, welche Verbindung auch entsteht, wenn trocknes Chlorcadmium genügend lange einem Strom von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt wird. An der Luft oder schneller beim Eindampfen der wässrigen Lösung verliert der Körper vier Ammoniakmoleküle.

Das Chlorcadmium bildet mit den Chloriden anderer Metalle, namentlich der Alkalien und Erdalkalien, Doppelverbindungen. $CdCl_2$, $2KCl + H_2O$ krystallisirt aus einer concentrirten Lösung von Chlorcadmium und Chlorkalium in seideglänzenden Nadeln (v. HAUER). Die Mutterlauge giebt Granatoeder von der Zusammensetzung $CdCl_2$, $4KCl$. Aehnliche Doppelverbindungen bilden sich mit Chlorcalcium bezw. Chlorammonium, die von CROFT (27) und von v. HAUER (24) untersucht worden sind. Letzterer hat auch Doppelverbindungen mit den Chloriden der alkalischen Erden, mit Manganchlorür, Eisenchlorür, Kobaltchlorür, Nickelchlorür und Kupferchlorür dargestellt.

Cadmiumbromid, $CdBr_2$. Die Lösung desselben wird einfach durch Digestion von Cadmium mit Brom und Wasser erhalten. Beim Verdampfen krystallisiren Nadeln mit 4 Mol. Wasser, das zur Hälfte bei 100°, völlig bei 260° entlassen wird (RAMMELSBERG). Bromcadmium absorbirt Ammoniak wie das Chlorcadmium und verhält sich diesem auch in Bezug auf die Bildung von Doppelverbindungen ähnlich.

Cadmiumjodid, CdJ_2, wird wie das Bromid erhalten. Aus der Lösung krystallisiren grosse, sechsseitige, luftbeständige Tafeln, die in Alkohol löslich sind und das Vol.-Gew. 4·576 besitzen. Bei 20° lösen 100 Thle. Wasser 92·6 Thle. CdJ_2. Cadmiumjodid absorbirt wie das Chlorid 6 Mol. Ammoniak. Die Lösung des Jodids in Ammoniakflüssigkeit liefert beim Verdunsten Krystalle von CdJ_2, $2NH_3$. Es wird durch das Licht leicht gelb. Man verwendet dasselbe in der Photographie. Da von allen Jodirungssalzen die Cadmiumsalze am beständigsten sind, so würde man sie ausschliesslich anwenden, wenn ihre saure Reaction die Empfindlichkeit des Präparats nicht etwas schwächte. Jodcadmium bildet ähnliche Doppelsalze wie das Chlorid. Jodcadmium-Jodkalium, CdJ_2, $2KJ + 2H_2O$, findet Anwendung als Reagens auf Alkaloide.

Cadmiumfluorid, $CdFl_2$, schwer löslich in Wasser, löslich in überschüssiger Flusssäure (BERZELIUS (29).

Cadmiumfluorsilicat, $CdSiFl_6$, leicht löslich in Wasser, in langen Säulen krystallisirend, die an der Luft verwittern (BERZELIUS).

Cadmiumsulfid, CdS, kommt in der Natur als Greenockit in hexagonalen Prismen krystallisirt vor und hat in dieser Form die Härte des Feldspaths und das Vol.-Gew. 4·8. Durch Erhitzen von Cadmium oder Cadmiumoxyd mit Schwefel wird selbst bei hohen Temperaturen nur schwierig das Sulfid gebildet; v. HAUER (24) erhielt es als amorphe, hellgelbe, während des Glühens dunkelrothe Masse durch Glühen von Cadmiumsulfat im Schwefelwasserstoffstrom. Aus Cadmiumsalzlösungen wird es durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gefällt. Je nachdem die Lösung mehr oder weniger sauer ist, variirt die Farbe von hellgelb bis dunkelrothgelb. Krystallisirtes Cadmiumsulfid, künstlicher Greenockit, wurde durch Zusammenschmelzen des amorphen Sulfids mit Schwefel und Kaliumcarbonat erhalten (SCHÜLER) (26), auch durch Zusammenschmelzen

von Cadmiumsulfat mit Schwefelbarium und Chlorcalcium (ST. CLAIRE-DEVILLE und TROOST) (9). SIDOT (30) hat schöne Greenockit-Krystalle durch Erhitzen von Cadmiumoxyd im Schwefeldampf bei Weissgluth erhalten. Vermuthlich wird bei der hohen Temperatur das Cadmiumoxyd dissociirt, und die Dämpfe des Cadmiums und des Schwefels verbinden sich in den weniger heissen Theilen des Apparats. Neuerdings hat HAUTEFEUILLE (31) durch starkes Erhitzen amorphen Schwefelcadmiums in einem mit Thonerde völlig angefüllten Tiegel Greenockit-Krystalle erhalten. Auch hier wird der Bildung derselben wohl eine Dissociation des Sulfids voraufgegangen sein.

Das krystallisirte Sulfid hat das Vol.-Gew. 4·5, das geschmolzene 4·605. Es hat eine schöne, tiefgelbe Farbe, die in der Hitze dunkler wird; erst bei Weissgluth ist es schmelzbar. Es ist in verdünnter Salzsäure selbst in der Wärme wenig löslich, unlöslich in Kali, Ammoniak und Schwefelammon, löslich in concentrirter Salzsäure, in verdünnter kochender Schwefelsäure und Salpetersäure. Von dem in der Farbe ähnlichen Schwefelarsen unterscheidet es sich durch seine Feuerbeständigkeit, sowie durch seine Unlöslichkeit in Alkalien und in Schwefelammon.

Das Schwefelcadmium findet Anwendung als schön gelbe, stark deckende, unveränderliche Malerfarbe. Durch Fällen von Cadmiumsulfatlösung mit Schwefelbarium wird eine hellere Mischfarbe von Cadmiumsulfid und Bariumsulfat dargestellt. Auch in der Färberei und Druckerei wird Cadmiumgelb verwendet, gewöhnlich indem man den Webestoff erst mit einer Chlorcadmiumlösung behandelt, und dann durch Schwefelkalium oder durch Natriumthiosulfat und nachfolgendes Dämpfen die Farbe hervorruft. Mit wenig Oel abgerieben dient das Cadmiumgelb zum Färben von Seifen. Mit Ultramarin gemischt giebt das Schwefelcadmium eine grüne Farbe. Man kann eine solche auch erzeugen, indem man durch ein Gemisch von Kaliumferricyanid, Eisenchlorid und Cadmiumchlorid, Schwefelwasserstoff leitet, wobei dann das reducirte Eisenchlorür mit dem Kaliumferricyanid Turnbull's Blau bildet.

Cadmiumpentasulfid, CdS_5; gelber Niederschlag, durch Fällen einer Cadmiumlösung mit Fünffach-Schwefelkalium erhalten (SCHIFF) (57). Nach FOLLENIUS (58) ist derselbe ein Gemisch von CdS und Schwefel.

Cadmiumselenid, CdSe, wird durch Erhitzen von Cadmium in Selendampf als goldgelbe, krystallinische Masse von 8·789 Vol.-Gew. erhalten (LITTLE) (32), als dunkelbrauner Niederschlag beim Fällen einer Cadmiumlösung mit Selenwasserstoff (UELSMANN) (33). In blutrothen Blättchen vom Vol.-Gew. 5·80 hat es MARGOTTET (34) bei der Einwirkung von Cadmium auf durch Wasserstoff verdünnten Selenwasserstoff bei Rothgluth und Destillation des Produkts im Wasserstoffstrom erhalten.

Cadmiumtellurid, CdTe, schwarze Krystalle, vom spec. Gew. 6·20, hat MARGOTTET durch direkte Vereinigung von Cadmium mit Tellur und Sublimation der Verbindung im Wasserstoffstrom dargestellt.

Cadmiumphosphür hat STROMEYER als graue, schwach metallisch glänzende Masse erhalten, indem Cadmium mit Phosphor erhitzt wurde. In dieser grauen Masse hat EMMERLING (35) kleine, zerbrechliche Nadeln von der Zusammensetzung Cd_2P gefunden, die sich in Salzsäure unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff lösen. Nach OPPENHEIM bildet sich Cd_3P_2 durch Einwirkung von Phosphor auf eine alkalische Lösung von Cadmiumoxyd und Erhitzen des braunen Niederschlags im Wasserstoffstrom, wobei Wasser, Phosphor und Phosphorwasserstoff abgegeben wird. Denselben Körper nebst CdP_2 hat REGNAULT erhalten durch Erhitzen von Cadmium oder dessen Oxyd oder Carbonat im Phosphordampf bis auf dunkle Rothgluth. Der Körper CdP_2 bildet rubinrothe Nadeln, bisweilen indigoblaue Blätter. Man befreit ihn von der Verbindung Cd_3P_2 durch Behandlung mit schwacher Salzsäure, welche nur die letztere löst. Das

Phosphür CdP_2 bildet sich auch beim Erhitzen der Phosphate von Ammonium und Quecksilber oder Zinn mit Cadmiumcarbonat und Kohle (37). Der Körper löst sich gepulvert in concentrirter Salzsäure unter Entstehung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, unterphosphoriger Säure und einem amorphen, schön gelben Körper von der Zusammensetzung P_8H_2O.

Sauerstoffhaltige Salze.

Cadmiumnitrat, $Cd(NO_3)_2$, wird beim Verdampfen seiner Lösung in Form zerfliesslicher, auch in Alkohol löslicher Nadeln oder Säulen von der Formel $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$ erhalten, schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser (v. HAUER), siedet (zersetzt sich?) bei 132° (ORDWAY) (38).

Cadmiumchlorat, $Cd(ClO_3)_2$. Aus der durch Zersetzung von Cadmiumsulfat und Bariumchlorat erhaltenen Lösung krystallisiren beim Eindampfen zerfliessliche, auch in Alkohol lösliche Prismen $Cd(ClO_3)_2 + 2H_2O$ (WÄCHTER) (39).

Cadmiumperchlorat, $Cd(ClO_4)_2$, zerfliessliche, alkohollösliche Krystallmasse.

Cadmiumbromat, in ähnlicher Weise wie das Chlorat darzustellen. Aus der Lösung krystallisiren beim Eindampfen über Schwefelsäure rhombische Säulen von der Formel $Cd(BrO_3)_2 + H_2O$. Aus der Lösung des Salzes in erwärmter Ammoniakflüssigkeit scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von bromsaurem Cadmium-Ammoniak, $Cd(BrO_3)_2 + 3NH_3$, ab (RAMMELSBERG) (40).

Cadmiumjodat, $Cd(JO_3)_2$, wasserfrei, unlösliches, krystallinisches Pulver (RAMMELSBERG) (41).

Cadmiumnitrit, $Cd(NO_2)_2 + H_2O$, gelbe, zerfliessliche Krystallmasse, durch Doppelzersetzung des Sulfats mit Bariumnitrit erhalten (LANG) (42). Durch Erhitzen desselben oder Behandlung mit absolutem Alkohol wird ein basisches Salz gebildet (HAMPE) (43).

Cadmiumsulfat, schwefelsaures Cadmium, $CdSO_4$. Cadmium löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung. Die Lösung wird durch Zusatz von Salpetersäure beschleunigt. Bei freiwilligem Verdunsten der concentrirten Lösung scheiden sich grosse, durchsichtige, monokline Tafeln von der Zusammensetzung $3CdSO_4 + 8H_2O$ ab (v. HAUER) (44), die bei 100° $3H_2O$ verlieren. Wenn eine Lösung von Cadmiumsulfat, welche überschüssige Säure enthält, bei Siedehitze concentrirt wird, so scheiden sich warzenförmige Krystalle von der Zusammensetzung $CdSO_4 + H_2O$ aus (KÜHN, v. HAUER). Es sind auch noch Cadmiumsulfate mit anderem Wassergehalt, mit 4 und 3 Mol. H_2O, dargestellt worden, indessen, wie es scheint, kein dem Zinkvitriol entsprechendes Salz mit $7H_2O$. In höherer Temperatur verliert das Sulfat die Hälfte Säure und bildet ein basisches Salz $SO_2[OCd(OH)]_2$, welches in Wasser schwer löslich ist.

Von dem normalen wasserfreien Salz lösen sich bei 20° 59 Thle. in 100 Thln. Wasser, bei 100° wenig mehr. Das Cadmiumsulfat wird in der Medicin zu Injectionen und als Augenwasser (gegen Hornhautflecke) angewendet.

Das Cadmiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalien und des Magnesiums Doppelsalze, von denen die mit Ammonium- und Kaliumsulfat wie die entsprechenden Zinkdoppelsalze 6 Mol. Krystallwasser enthalten.

Trocknes Cadmiumsulfat absorbirt Ammoniak unter Wärmeentwicklung. Das weisse Pulver hat die Zusammensetzung $CdSO_4, 6NH_3$ (H. ROSE) (45). Weingeist fällt aus einer ammoniakalischen Lösung von Cadmiumsulfat kleine, gelbe, leicht zersetzliche Krystalle (MALAGUTI und SARZEAU) (46), oder sechsseitige Prismen von der Zusammensetzung $2CdSO_4, 8NH_3 + 5H_2O$ (MÜLLER) (47).

Cadmiumsulfit, schwefligsaures Cadmium, $CdSO_3$, durch Auflösen des Carbonats in wässriger schwefliger Säure erhalten, wasserfrei krystallisirend, schwer löslich in Wasser, zerfällt beim Erhitzen in schweflige Säure, Cadmiumoxyd, Schwefelcadmium und Cadmiumsulfat (RAMMELSBERG) (48). Beim Behandel

von Cadmium mit wässriger schwefliger Säure entstehen Schwefelcadmium und Cadmiumsulfit; durch vorsichtiges Concentriren der Lösung erhielten FORDOS und GÉLIS (49) schwer lösliche Krystalle $CdSO_3 + 2H_2O$. Mit Ammoniumsulfit sind Doppelsalze dargestellt worden, auch mit Ammoniak verbindet sich das Cadmiumsulfit (RAMMELSBERG).

Cadmiumphosphate. Das Orthophosphat wird durch Fällen einer Cadmiumlösung mit gewöhnlichem Natriumphosphat erhalten; in analoger Weise das Pyrophosphat. Das weisse Pulver ist löslich in Ammoniak, unlöslich in Aetzkali. Aus der Lösung in wässriger schwefliger Säure krystallisirt es in perlglänzenden Blättchen (SCHWARZENBERG) (50). Mit Wasser in zugeschmolzener Röhre auf 300° erhitzt, zersetzt es sich in saures Cadmiumorthophosphat, welches gelöst bleibt, und in gesättigtes Orthophosphat (REYNOSO) (51).

Cadmiummetaphosphat ist von PERSOZ (52) dargestellt worden, indem die Lösung von Cadmiumnitrat mit Metaphosphorsäure, dann mit Ammoniak versetzt wurde. Der Niederschlag löst sich im überschüssigen Ammoniak, scheidet sich aber beim Verdunsten desselben allmählich wieder ab.

Cadmiumcarbonat, $CdCO_3$. Die Niederschläge, welche in Cadmiumlösungen durch Alkalicarbonate hervorgebracht werden, sind fast neutrales Cadmiumcarbonat, enthalten fast kein Hydroxyd (während Zink- und Magnesiumlösungen unter gleichen Verhältnissen basische Carbonate geben). Das Cadmiumcarbonat ist getrocknet ein weisses Pulver von 4·5 Vol.-Gew., das seine Kohlensäure erst bei starker Rothgluth verliert (H. ROSE) (53).

Cadmiumborat, schwer lösliches, weisses Pulver (STROMEYER).

Analytisches Verhalten.

1. Erkennung. Die nichtleuchtende Flamme wird durch Cadmiumsalze nicht gefärbt. Das Funkenspectrum zeigt viele helle Linien, von denen eine im Orange, eine im Gelb, zwei im Grün, zwei im Blau charakteristisch sind. Vor dem Löthrohr auf Kohle geglüht geben die Cadmiumverbindungen einen braunen Beschlag, der nach aussen hin bunt angelaufen erscheint.

Aus den Lösungen fällen die Alkalien und deren Carbonate weisse Niederschläge von Cadmiumhydroxyd, bezw. -Carbonat, die im Ueberschuss unlöslich sind. Gegenwart von Ammoniak kann die Fällung z. Th. verhindern.

Weinsteinsäure verhindert in der Kälte die Fällung durch Kalihydrat, nicht durch Alkalicarbonat; Citronensäure, Aepfel-, Bernstein- und Benzoesäure beeinträchtigen die Fällung des Hydroxyds nicht; wohl aber Zuckerlösung, warm sowohl wie kalt (54).

Ammoniak bringt einen weissen Niederschlag hervor, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels sehr leicht löst. In dieser Lösung erzeugen die Aetzalkalien, nicht aber deren Carbonate, einen Niederschlag von Cadmiumoxyd.

Kaliumcyanid erzeugt einen weissen, im Ueberschuss leicht löslichen Niederschlag von Cadmiumcyanid.

Bariumcarbonat fällt Cadmiumoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Natriumphosphat fällt weiss.

Ferrocyankalium fällt einen weissen, schwach gelblichen Niederschlag, der in Salzsäure löslich ist.

Ferricyankalium: gelber, in Salzsäure löslicher Niederschlag.

Zink fällt metallisches Cadmium.

Schwefelwasserstoff, in sauren, neutralen und ammoniakalischen Lösungen, und Schwefelammon fällen gelbes Schwefelcadmium; charakteristische Reaction. Beim Trocknen wird der Niederschlag orange. Derselbe ist in conc. Salzsäure löslich. Von andern gelben Sulfiden, denen des Zinns, Arsens und Antimons, unterscheidet er sich durch seine Unlöslichkeit in Schwefelammon und in Aetzalkalien. Durch diese Reaction wird das Cadmium von diesen Metallen getrennt.

Die Trennung von Blei kann man auf die Weise ausführen, dass man aus der salpetersauren Lösung das Blei durch Schwefelsäure fällt. Ferner wird das Blei durch Bariumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt.

Die Trennung von den übrigen Metallen wird bei diesen angegeben.

2. Quantitative Bestimmung. a) Man fällt die Lösung durch Soda oder besser durch Kaliumcarbonat, da der Niederschlag sich dann besser auswaschen lässt. Der Niederschlag wird getrocknet und durch anhaltendes Glühen in Oxyd verwandelt. Wegen der leichten Reducirbarkeit des Oxyds muss das Filterpapier möglichst von dem Niederschlag befreit und für sich verbrannt werden, oder man bedient sich eines Asbestfilters (55).

b) Sicherer ist die Bestimmung als Sulfid. Dieses darf dabei nicht durch überschüssigen Schwefel verunreinigt sein, denn man darf es wegen seiner Flüchtigkeit nicht im Wasserstoffstrom erhitzen, sondern muss es auf einem gewogenen Filter bei 100° trocknen.

c) Electrolytisches Verfahren. — Man fällt die Cadmiumlösung mit Kali, löst den Niederschlag in Cyankalium und unterwirft die Lösung der Wirkung eines von drei BUNSEN-Elementen erzeugten galvanischen Stromes. Die Lösung soll etwa 0·2 Grm. Cd in 75 Cbcm. enthalten; stündlich scheiden sich dann etwa 0·08—0·9 Grm. Cadmium ab (BEILSTEIN u. JAWEIN) (58). RUD. BIEDERMANN.

Cäsium,*) Cs. Atomgewicht = 133. Im Jahre 1860 entdeckten BUNSEN und KIRCHHOFF (1) bei Gelegenheit ihrer spectralanalytischen Untersuchungen in der Mutterlauge, welche beim Eindampfen der Dürkheimer Salzsoole hinterblieb, ein Alkalisalz, welches in der Flamme verflüchtigt, bei Betrachtung derselben durch den Spectralapparat zwei blaue Linien erkennen liess. Das diese Erscheinung bewirkende Metall erhielt den Namen Cäsium (von *caesius*, himmelblau).

Die Verbindungen des Cäsiums sind ebenso wie diejenigen des bei gleicher Veranlassung entdeckten Rubidiums sehr verbreitet in der Natur, doch findet man sie nirgends in grösserer Menge. Beide Metalle begleiten gewöhnlich das Kalium, Natrium und Lithium in den verschiedensten Mineralwässern, Mineralien und Pflanzenaschen. So fand BUNSEN es im Lepidolith von Rozena (Mähren),

---

*) 1) BUNSEN u. KIRCHHOFF, POGG. Ann. 113, pag. 342; 119, pag. 1; Ann. Chem. 122, pag. 347; 125, pag. 367. 2) SCHRÖTTER, Wien. Acad. Ber. 50, pag. 268. 3) GRANDEAU, C. r. 53, pag. 1100; 54, pag. 450 u. 1057. Ann. chim. phys. [3] 67, pag. 155. 4) PISANI, Ann. 132, pag. 31. C. r. 58, pag. 714. 5) PLATTNER, POGG. Ann. 69, pag. 443. 6) LASPEYRES, Ann. 134, pag. 349. 7) BUNSEN s. o., ALLEN, J. pr. 88, pag. 81. LECOQ DE BOISBAUDRAN, Bull. soc. chim. [2] 17, pag. 551. 8) GODEFFROY, Ann. 181, pag. 176. STOLBA, Böhm. Ges. d. Wiss. 1878. J. B. 1878, pag. 1057. 9) REDTENBACHER, J. pr. 95, pag. 148. Wiener acad. Anz. 1865, pag. 39. 10) GODEFFROY, Ber. 1874, pag. 241; Z. an. Ch. 1874, pag. 170. COSSA, Ber. 1878, pag. 812. 11) STOLBA, DINGL. 197, pag. 336; 198, pag. 225. SHARPLES, Amer. Chem. 3, pag. 453. 12) L. SMITH, Amer. Chem. 6, pag. 106. SETTERBERG, Ann. 211, pag. 100. 13) BUNSEN, POGG. 119, pag. 1. 14) JOHNSON u. ALLEN, Sill. am. J. [2] 35, pag. 94; J. pr. 89, pag. 354. 15) MERCER (FRANKLAND), Ch. N. 8, pag. 18. 16) GODEFFROY, Ann. 181, pag. 189. 17) CLARKE, Am. Ch. J. 3, pag. 263. 18) BUNSEN u. KIRCHHOFF, l. c. GODEFFROY, l. c.

SCHRÖTTER (2) im Lithionglimmer von Zinnwald, doch beträgt die Gesammtmenge von Cäsium und Rubidium nur $\frac{1}{2}$—1 %. Feldspath von Carlsbad, Carnallit von Stassfurt, Triphyllin von Finnland enthalten ebenfalls jene beiden Metalle. Von den vielen, Cäsium führenden Mineralwässern seien ausser dem Dürkheimer noch angeführt das Wasser von Nauheim, Ebensee, Villefranche und Bourbonnes-les-Bains. Letzteres enthält nach GRANDEAU (3) im Liter 0·032 Grm. Chlorcäsium neben 0·019 Chlorrubidium. In den Mutterlaugen der eingedampften Soolen concentriren sich diese Salze und werden daher hier leichter gefunden.

In der Asche von Eichenholz, von Tabak, Kaffee und Thee und in mancher Potasche wurden ebenfalls jene seltenen Metalle gefunden, doch ist mit wenigen Ausnahmen der Gehalt an Cäsium noch geringer wie der an Rubidium. Allein, ohne die Begleitung des Rubidiums findet sich das Cäsium in dem Pollux genannten, sehr seltenen Mineral, welches BREITHAUPT im Granit der Insel Elba entdeckte. Dasselbe enthält nach PISANI's (4) Analyse 34·07 % Cäsiumoxyd. PLATTNER (5), welcher schon im Jahre 1846 das Mineral analysirte, erhielt bei Berechnung der gefundenen Bestandtheile auf Procente nur die Summe 92·75 statt 100, was davon herrührte, dass er den mit Platinchlorid erhaltenen Niederschlag für Kaliumplatinchlorid ansah, welches ein niedrigeres Molekulargewicht besitzt als die Verbindung des damals noch unbekannten Cäsiums.

Eine Zusammenstellung des Vorkommens von Cäsium und Rubidium gab LASPEYRES (6).

Zur Gewinnung von Cäsiumverbindungen benutzt man am besten das an Cäsium reichste Material, das Mutterlaugensalz der Nauheimer Soole, welche bei der Verarbeitung etwa 1 % Cäsiumplatinchlorid auf 100 Thle. Salz berechnet liefert. Natürlich gewinnt man Cäsiumverbindungen auch aus den an Rubidium reicheren Materialien, z. B. Lepidolith, gleichzeitig mit den Rubidiumverbindungen und Lithiumverbindungen. Je nach der Art des Materials ist die Arbeit etwas verschieden, doch sucht man in allen Fällen die Kieselsäure und die alkalischen Erden, Thonerde und Eisen wegzuschaffen, und im Falle bei diesen Operationen Ammoniumsalze in die Flüssigkeit kommen, so sind diese durch Eindampfen und Glühen zu entfernen. Dann fällt man die alle Alkalimetalle enthaltende Lösung in der Art mit Platinchlorid, dass nur die schwerer löslichen und daher zunächst sich abscheidenden Platindoppelsalze des Cäsiums und Rubidiums völlig abgeschieden sind, doch nur ein möglichst kleiner Theil des Kaliums mit gefällt wird.

Zuerst wird das Cäsium, dann das Rubidium gefällt und erst, wenn diese völlig ausgeschieden sind, bewirkt ein weiterer Zusatz von Platinchlorid die Fällung von Kalium. Auch kann das Platinchlorid ganz durch eine Lösung von Kaliumplatinchlorid ersetzt werden, welche Cäsium und Rubidium als Platindoppelsalze ausfällt.

Der erhaltene gelbe, krystallinische Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, wobei zunächst hauptsächlich sich Kaliumplatinchlorid löst, dann auch Rubidiumplatinchlorid. Von Zeit zu Zeit prüft man die Flüssigkeit auf Gehalt an den seltenen Metallen im Spectralapparat. Ist alles Kalium entfernt, so wird zur Trockne verdampft und der Rückstand im Wasserstoffstrom erhitzt und schliesslich Cäsium- und Rubidiumchlorid durch Wasser vom reducirten Platin getrennt.

Die Trennung des Cäsiums vom Rubidium kann nun nach verschiedenen Methoden erfolgen.

BUNSEN bestimmte zunächst in einer abgewogenen Probe der gemischten Chloride das Chlor und berechnete hiernach den Gehalt an Cäsium und Rubidium und überführte dann die Chloride in Carbonate. Die Lösung derselben wird nun mit etwas mehr Weinsäure versetzt als nöthig ist, um das Rubidium in zweifach weinsaures und das Cäsium in neutrales weinsaures Salz überzuführen, worauf die Lösung zur Trockne zu verdampfen ist. Der Salzrückstand wird gepulvert und auf einem mit Papierfilter versehenen Trichter an einen sehr feuchten Ort gestellt. Das zerfliessliche Cäsiumtartrat tropft allmählich durch das Filter, während das luftbeständige Rubidiumsalz oben bleibt. Durch Umkrystallisiren können beide Salze rein erhalten werden (7).

Eine ältere, von BUNSEN (Ann. 122, pag. 353) zur Gewinnung des Rubidiums angegebene Trennungsmethode des Rubidiums vom Cäsium, welche auf der Leichtlöslichkeit des kohlensauren Cäsiums und Schwerlöslichkeit des Rubidiumcarbonats in absolutem Alkohol beruht, ist zur Reindarstellung der Cäsiumverbindungen nicht anwendbar, da sich stets etwas Rubidiumsalz mit auflöst.

Nach GODEFFROY (8) führt die von REDTENBACHER (9) angegebene Methode, Cäsium und Rubidium durch Krystallisation ihrer Alaune zu trennen, am raschesten zum Ziel. Die Verschiedenheit der Löslichkeit der Alaune steht im Verhältniss K:Rb:Cs = 22:4:1, während die Löslichkeit der Platindoppelchloride = 14:1·7:1 ist, also eine ungünstigere für die Trennung. Besonders gelang ihm die Reindarstellung des Cäsiumalauns schon durch wenige Krystallisationen. Zur Reindarstellung des Cäsiumsulfates aus jenem Alaun ist die Thonerde durch Ammoniak auszufällen und der bei dem Eindampfen des Filtrats hinterbleibende Rückstand zur Entfernung des Ammoniumsulfates zu glühen.

Ebenfalls auf das Verhalten der Alaune gründete SETTERBERG (Ann. 211, pag. 100) eine Methode zur Reingewinnung der Cäsiumverbindungen aus den als Nebenprodukt bei der Lithiumgewinnung aus Lepidolith erhaltenen gemengten Alaunen. Das Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, dass die schwerer löslichen Alaune in der gesättigten Lösung des leichter löslichen Alauns unlöslich sind. So lange also noch Kaliumalaun in solcher Menge vorhanden ist, um mit dem anwesenden Wasser eine gesättigte Lösung zu liefern, bleiben die Alaune der anderen Alkalimetalle ungelöst, resp. begeben sich in den auskrystallisirenden Theil.

Mehrere Centner des rohen Alauns wurden in soviel Wasser gelöst, dass diese Lösung 1·152 spec. Gew. besass. Nach dem Absetzenlassen liess man bei 45° krystallisiren, wobei aller Cäsium- und Rubidiumalaun mit Kaliumalaun gemengt sich abscheidet. Durch Wiederholung dieser Operation bei niedrigerer Temperatur mit weniger Wasser wird schliesslich eine concentrirte Kaliumalaunlösung erhalten, welche nur noch Spuren von Cäsium und Rubidium enthält, während diese bei der letzten Krystallisation ganz frei von Kalium sich abscheiden. Dasselbe Verfahren wird angewendet, um Cäsium- und Rubidiumalaun von einander zu trennen. Letzterer ist der leichtlöslichere, und die Verschiedenheit der Löslichkeit ist bei 80° grösser als bei 0°.

Um eine Spur anhaftenden Chlorrubidiums zu entfernen, kann man die Lösung des Chlorids in concentrirter Salzsäure mit einer ebensolchen Lösung von Antimontrichlorid vermischen. Es entsteht ein mit concentrirter Salzsäure auswaschbarer Niederschlag von der Formel $SbCl_3 \cdot 6CsCl$, während das Rubidium in Lösung bleibt (10). Das Antimontrichlorid lässt sich, doch weniger gut, auch durch Zinntetrachlorid ersetzen (11).

Cäsiummetall ist schwierig aus seinen Verbindungen abzuscheiden, da seine Verwandtschaft zu Sauerstoff eine ungemein grosse ist (12).

Bei der Electrolyse des Cäsiumchlorids wirkt das abgeschiedene Metall sofort auf das übrige Chlorid und bildet ein smalteblaues Subchlorid, welches sich mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Cäsiumchlorid und Cäsiumhydroxyd zersetzt.

Die Electrolyse einer wässrigen Chlorcäsiumlösung liefert bei Anwendung von Quecksilber als negative Electrode ein silberweisses, krystallinisches Amalgam, welches sich äusserst rasch an der Luft oxydirt. Die Verwandtschaft des Cäsiums ist eben die grösste von allen Metallen.

Dagegen gelang es SETTERBERG (12), das Cäsium durch Electrolyse eines eben geschmolzenen Gemisches aus 4 Thln. Cyancäsium und 1 Th. Cyanbarium zu isoliren. Es ist silberweiss, weich und dehnbar, entzündet sich rasch an der Luft, sofort auf Wasser und zeigt bei 15° ein spec. Gew. von 1·88. Sein Schmelzpunkt liegt bei 26—27°.

Das Atomgewicht des Cäsiums fand BUNSEN (13) zu 132·99, JOHNSON und ALLEN (14) zu 133·036, MERCER (15) zu 133 und GODEFFROY (16) zu 132·6. CLARKE (17) berechnete es zu 132·583 (H = 1).

Das Cäsiumspectrum zeichnet sich durch zwei blaue Linien aus, welche, selbst wenn das 1500fache an Chlorlithium beigemengt ist, noch 0·001 Milligrm. Chlorcäsium erkennen lassen; schwieriger sind die Linien zu erkennen bei Anwesenheit von Chlorkalium oder Chlornatrium.

Das Cäsium ist das electropositivste von allen Metallen, da sein Amalgam sich selbst gegen Kalium und Rubidium positiv elektrisch verhält.

Cäsiumhydroxyd.

Das Cäsiumoxyd ist noch nicht bekannt. Das Hydroxyd wird durch Fällen des in Wasser gelösten Sulfats mit Barythydrat und Eindampfen der Lösung erhalten. Grauweisse, hygroskopische Masse, welche an der Luft Kohlensäure anzieht.

Salze (18) des Cäsiums.

Chlorcäsium, $CsCl$. Weisse, würfelähnliche Rhomboeder; bei rascher Krystallisation sich federförmig gruppirend. Wird beim Schmelzen an der Luft rasch alkalisch in Folge seines Wassergehaltes. Mit Antimontrichlorid bildet es die Verbindung $SbCl_3 \cdot 6CsCl$; ebenso ähnliche Doppelsalze mit den Chloriden des Mangans, Palladiums und Platins.

Schwefelsaures Cäsium, Cs_2SO_4. Kurze, platte Nadeln, welche nicht hygroskopisch sind und sich in Alkohol nicht lösen. 100 Thle. Wasser lösen bei — 2° 158·7 Thle. Cäsiumsulfat, während nur 2 Thle. Kaliumsulfat aufgelöst werden. Mit schwefelsaurem Aluminium bildet Cäsiumsulfat analog dem Kalium und Rubidium einen Alaun, $Cs_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$. Derselbe ist in siedendem Wasser leicht löslich, in kaltem aber schwerer löslich als Kalium- oder Rubidiumalaun. 1000 Thle. Wasser lösen bei 17° 135 Thle. Kaliumalaun oder 22·7 Thle. Rubidiumalaun, aber nur 6·2 Thle. Cäsiumalaun. Dieses Verhalten wird zur Trennung der drei Alaune benützt (s. o.).

Saures Sulfat, $CsHSO_4$. Krystallisirt in kleinen, rhombischen Prismen.

Pyrosulfat, $Cs_2S_2O_7$, hinterbleibt beim Schmelzen des vorhergenannten Salzes, geht aber bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von Schwefelsäure-Anhydrid in normales Sulfat über.

Salpetersaures Cäsium, $CsNO_3$. Hexagonale Krystalle. Bei schneller Krystallisation entstehen gestreifte, salpeterähnliche Spiesse.

Kohlensaures Cäsium, Cs_2CO_3. Bildet undeutliche, sehr hygroskopische Krystalle, deren wässrige Lösung alkalisch reagirt. Auch in Alkohol ist das Salz löslich. 100 Thle. desselben lösen bei 19° 11·1 Thle. Carbonat; bei 78° 20·1 Thle.

Silicowolframsaures Cäsium, $Cs_8SiW_{12}O_{42}$, entsteht beim Zusammentreffen von Chlorcäsiumlösung mit Silicowolframsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich in Wasser nur sehr wenig auflöst. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0·005 Thle. des Salzes, bei 100° aber 0·52 Thle.

Was das analytische Verhalten der Cäsiumverbindungen betrifft, so zeigen sie die grösste Aehnlichkeit mit den Verbindungen des Kaliums. Cäsiumhydroxyd ist eine sehr starke Base und geht mit den meisten Säuren in Wasser leicht lösliche Salze ein. Durch besondere Schwerlöslichkeit zeichnet sich das Platincäsiumdoppelchlorid, sowie das silicowolframsaure Cäsium aus. Von den übrigen Alkalimetallen lässt sich das Cäsium durch die prachtvoll violette Flammenfärbung, weit besser aber durch das charakteristische aus 2 blauen Leitlinien und mehreren schwachen Linien bestehende Spectrum erkennen, welches die BUNSEN'sche Flamme zeigt, wenn eine Spur einer Cäsiumverbindung in dieselbe gebracht wird.

Kohlensaures Cäsium ist erheblich leichter löslich in Alkohol als Rubidiumcarbonat, und es kann daher dieses Verhalten zur annähernden Trennung beider Metalle dienen, doch geht immer etwas Rubidiumsalz bei der Behandlung des Salzgemisches mit Alkohol ebenfalls in Lösung. Ebenso kann auch auf die Schwerlöslichkeit des Cäsiumplatinchlorids in kochendem Wasser eine zur Anreicherung des Cäsiums in einem Salzgemisch dienende, vorbereitende Behandlung gegründet werden, wie solche z. B. bei der Prüfung eines Rubidiumsalzes auf spurenweisen Gehalt an Cäsium der spectralanalytischen Untersuchung voranzugehen hat.

Bei einer quantitativen Bestimmung des Cäsiums wird man dasselbe stets nach Abscheidung der Erdmetalle, Schwermetalle etc., gemeinschaftlich mit den anderen, durch Platinchlorid fällbaren Alkalimetallen erhalten. Eine präcise Trennungsmethode der Cäsiumverbindungen von denjenigen des Rubidiums und Kaliums ist noch nicht bekannt. Am sichersten wird die Bestimmung indirekt ausgeführt, indem man den Chlorgehalt der gemischten Chloride oder den Schwefelsäuregehalt der Sulfate bestimmt. HEUMANN.

Calcium.*) Geschichtliches. Der Kalkstein, das Brennen desselben und die Anwendung des Kalks zu Mörtel ist schon seit den ältesten Zeiten be-

*) 1) PLINIUS, Hist. nat. Lib. 36, § 57; WITTSTEIN's Uebersetzung, Bd. 3, pag. 227. 2) DAVY, Philos. Transactions, pag. 1808 u. f. 3) BUNSEN u. MATTHIESSEN, Ann. 94, pag. 107. 4) LIÈS-BODART u. JOBIN, Ann. Chim. Phys. [3] 54, pag. 364. 5) SONSTADT, Chem. News 9, pag. 140. 6) CARON, Compt. rend. 50, pag. 547. 7) FREY, Ann. 183, pag. 367. 8) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 100, pag. 177; LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Physikal. Chem. Tab., pag. 101. 9) CAPPEL, POGG. Ann. 139, pag. 628. 10) LOCKYER, Proc. Roy. Soc. 28, pag. 157. 11) WÖHLER, Ann. 138, pag. 253. 12) SCHRÖDER, POGG. Ann. Jubelb., pag. 452. 13) BRÜGELMANN, WIEDEM. Ann. 2, pag. 466; 4, pag. 277. 14) FILHOL, Ann. Chim. Phys. [3] 21, pag. 415. 15) GMELIN-KRAUT, Handbuch II, 1, pag, 410. 16) Handb. d. Architektur, I. Thl., 3. Cap.; HAUENSCHILD, Die Mörtel u. ihre Grundstoffe; Darmstadt 1880; pag. 164 ff. 17) THENARD, Ann. chim. 8, pag. 313. 18) STRUVE, Z. anal. Ch. 1872, pag. 22. 19) CONROY, J. chem. soc. [2] 11, pag. 808. 20) SCHÖNE, Ber. 1873, pag. 172. 21) HAMMERL, Wien. Akad. Ber. 1872, pag. 287. 22) GMELIN-KRAUT, Handb. II, 1, pag. 397. 23) LIÈS-BODART u. JOBIN, Compt. rend. 47, pag. 23. 24) R. WAGNER, Ch. Centralbl. 1863, pag. 143. 25) KREMERS, POGG. Ann 103, pag. 65. 26) BERZELIUS, SCHWEIGG. J. 23, pag. 443. 27) FLIGHT, Jahresber. 64, pag. 147. 28) LANGLOIS, Ann. Chim. [3] 34, pag. 207. 29) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 134, pag. 405. 30) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 137, pag. 313. 31) KINGZETT, Journ. chem. soc. 28, pag. 404. 32) LUNGE

kannt. PLINIUS berichtet auch von der medicinischen Anwendung des gebrannten Kalks: »Der Kalk wird in der Medicin häufig gebraucht; am besten aber frisch, nicht gelöscht. Er brennt, vertheilt, zieht aus und verhindert das Umsichgreifen der Geschwüre« (1). Später wurde das Wort Kalk *(calx)* auf alle Körper angewendet, in welche die Metalle durch Einwirkung des Feuers übergeführt wurden, und diese Operation wurde als Calcination bezeichnet. Dieselben Kalke wurden auch durch Erhitzen der Metalle mit Salpeter oder durch Behandeln derselben mit Säuren erhalten. FR. HOFFMANN unterschied 1722 zuerst bestimmt die Kalkerde von andern alkalischen Erden, besonders von der Bittererde. H. DAVY entdeckte 1808 das Metall der Kalkerde, das Calcium.

Vorkommen. Das Calcium gehört zu den verbreitetsten Stoffen der Natur. Weder das Metall noch sein Oxyd, der Kalk, kommt in freiem Zustande vor, sondern es sind Kalksalze, die einen grossen Theil der Erdkruste bilden. In besonders grosser Menge und in mannigfachen Formen kommt das Calciumcarbonat vor, als Kalkstein, Marmor, Arragonit, Kalkspath, Kreide, Tropfstein u. s. w. (vergl. diese Encyklopädie, Handbuch der Mineralogie, Art. Carbonate, pag. 92). Als Doppelsalz mit Magnesiumcarbonat bildet es das petrographisch wichtige Gestein Dolomit, krystallisirt den Bitterspath. Noch mit manchen andern Carbonaten verbunden kommt das Calciumcarbonat vor. In grosser Menge findet sich das Calciumsulfat als Gyps und Anhydrit. Auch Calciumphosphat ist sehr verbreitet, mit Calciumchlorid oder -Fluorid die Mineralien Apatit und Phosphorit bildend. Fluorcalcium ist das bekannte Mineral Flussspath. Calciumborat kommt

---

u. SCHÄPPI, DINGL. pol. J. 237, pag. 63; Chem. Ind. 1881, pag. 289. 33) LUNGE u. NAEFF, Ber. 1883, pag. 842. 34) Ber. 11, pag. 997. 35) Ber. 13, pag. 1249; Chem. Ind. 1880, pag. 197. 36) Ber. 17, pag. 57. 37) BERZELIUS, POGG. Ann. 19, pag. 296. 38) LUNGE u. SCHOCH, Ber. 1882, pag. 1883. 39) MUSPRATT, Ann. 50, pag. 274. 40) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 67, pag. 249. 41) E. MITSCHERLICH, POGG. Ann. 21, pag. 321. 42) MANROSS, Ann. 82, pag. 348. 43) HOPPE-SEYLER, Ann. 82, pag. 348. 44) STRUVE, Zeitschr. Ch. 1869, pag. 324. 45) SCHOTT, DINGL. pol. J. 202, pag. 52, 355, 513. 46) MARIGNAC, Ann. chim. phys. [5] 1, pag. 274; LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Chem. phys. Tab., pag. 155. 47) KNAUER u. KNOP, DINGL. pol. J. 177, pag. 486. 48) REISSIG, Verh. Ver. f. Gewerbfl. 1877, pag. 386. 49) v. DECHEND, D. R. Patent No. 3203. 50) FILSINGER, Verh. Ver. f. Gewerbfl. 1877, pag. 286. 51) POPP, Ann. Suppl. 8, pag. 1. 52) H. ROSE, POGG. Ann. 110, pag. 297. 53) FASSBENDER, Ber. 1876, pag. 1968. 54) KESSLER, POGG. Ann. 74, pag. 282. 55) HERSCHELL, Ann. Chim. 14, pag. 355. 56) PAPE, POGG. Ann. 139, pag. 224. 57) TOPSÖE, Wien. Akad. Ber. 66, pag. 17. 58) HEEREN, POGG. Ann. 7, pag. 178. 59) GMELIN-KRAUT, Handb. II, pag. 390. 60) AEBY, Ber. 7, pag. 555. 61) FORCHHAMMER, Ann. 90, pag. 77. 62) H. STE. CLAIRE-DEVILLE u. CARON, Compt. rend. 87, pag. 985. 63) DEBRAY, Compt. rend. 52, pag. 44. 64) WÖHLER, POGG. Ann. 4, pag. 166, 65) LIEBIG, Ann. 106, pag. 185. 66) VAUQUELIN, J. Phys. 85, pag. 126. 67) WÖHLER, Ann. 98, pag. 143. 68) KOLB, Compt. rend. 78, pag. 825. 69) GERLAND, Chem. News 20, pag. 268. 70) WÖHLER, Ann. 51, pag. 437. 71) BAER, POGG. Ann. 75, pag. 155. 72) REGNOSO, Compt. rend. 34, pag. 795. 73) MADDRELL, Ann. 61, pag. 61. 74) FLEITMANN, POGG. Ann. 78, pag. 255. 75) FLEITMANN u. HENNEBERG, Ann. 65, pag. 331. 76) H. ROSE, POGG. Ann. 76, pag. 8. 77) SALZER, Ann. 194, pag. 36. 78) H. ROSE, POGG. Ann. 9, pag. 26. 79) RAMMELSBERG. Ber. 1, pag. 186. 80) H. ROSE, POGG. Ann. 9, pag. 364; 12, pag. 79. 81) MICHAELIS, Jahresber. 1872, pag. 210. 82) SIMON, POGG. Ann. 46, pag. 417. 83) HEFFTER, POGG. Ann. 86, pag. 418; 98, pag. 293. 84) G. ROSE, POGG. Ann. 42, pag. 354. 85) JAMES HALL, Edinb. Transact. V.; GEHLER's J. V. 86) G. ROSE u. SIEMENS, POGG. Ann. 118, pag. 565. 87) A. W. HOFMANN, Jahresb. 1865, pag. 171. 88) A. VOGEL, J. prakt. Ch. 7, pag. 453. 89) BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. [3] 47, pag. 9. 90) PELOUZE, Compt. rend. 60, pag. 427. 91) KNAPP, Ann. 158, pag. 114. 92) HELDT, J. prakt. Ch. 94, pag. 129. 93) PELOUZE, Ann. Chim. Phys. [3] 33, pag. 13.

für sich und in Verbindung mit andern Mineralien vor, und Calciumsilicate sind Bestandtheile sehr vieler Mineralien. Fluss- und Quellwässer lösen Gyps und dank der in ihnen enthaltenen Kohlensäure Calciumcarbonat auf.

Auch in der Pflanzen- und Thierwelt finden sich Calciumverbindungen, in jener besonders in den Blattorganen. Die Eierschalen, Muschelschalen, Korallen bestehen fast ganz aus Calciumcarbonat, Knochen und Zähne wesentlich aus Calciumphosphat nebst etwas Carbonat und Fluorid.

Die Spectralanalyse hat Calcium in der Sonne und den Fixsternen nachgewiesen. Auch in Meteoriten hat man Calcium gefunden.

Darstellung. DAVY gewann das Metall durch Electrolyse eines Gemisches von Kalk und Quecksilberoxyd, welches, auf einem Platinblech liegend, mit dem positiven Pol einer Batterie in Verbindung gesetzt wurde, während der negative Pol in Quecksilber tauchte, das sich in einer Aushöhlung des Gemisches befand (2). Das dabei erhaltene Amalgam hinterliess beim Glühen sehr leicht oxydirbare Metallkügelchen. Es ist wahrscheinlich, dass dies nicht ganz reines Calcium war, da es nicht messinggelb, sondern silberweiss aussah. MATTHIESSEN hat nach einem von BUNSEN herrührenden Verfahren grössere Mengen hergestellt (3), indem er ein Gemisch von 2 Mol. Chlorcalcium mit 1 Mol. Chlorstrontium (als Flussmittel) und Salmiak schmolz, bis der letztere Körper verflüchtigt war. Das Gemisch wird dann in einem erhitzten Porzellantiegel durch den galvanischen Strom zersetzt, wobei dieser von der positiven Kohlen-Electrode in einen Eisendraht übergeht.

Man kann das Calcium auch durch Reduction von Jodcalcium mittelst metallischen Natriums erhalten. Man bringt 1 Thl. Natrium in einen eisernen Tiegel, darüber 7 Thle. Jodcalcium und erhitzt zur Rothgluth. Bei Weissgluth kann die umgekehrte Reaction eintreten (LIÈS-BODART u. JOBIN) (4). Der Tiegel muss mit einem fest aufgeschraubten Deckel bedeckt sein.

Nach SONSTADT lässt das Jodcalcium sich durch ein Gemisch von Jodkalium und Chlorcalcium vortheilhaft ersetzen (5).

CARON hat folgendes Verfahren angegeben (6). In einem Tiegel wird ein Gemisch von 300 Thln. geschmolzenem Chlorcalcium, 400 Thln. Zinkgranalien und 100 Thln. Natrium auf Rothgluth erhitzt. Nach einer schwachen Reaction mässigt man das Feuer so, dass keine Zinkdämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten findet man einen Regulus, der eine Legirung mit 10—15% Calcium ist. Durch Destillation in einem Kohletiegel erhält man das Calcium als messinggelbes Metall.

Eigenschaften. Das Calcium ist hellgelb. Nach FREY, der es durch Electrolyse von Chlorcalcium mittelst eines schwachen Stromes dargestellt hat, zeigen die Metallkügelchen die Farbe des Aluminiums. Die frisch angeschnitten sehr glänzenden Flächen werden an der Luft bald blind. Es ist weicher als Zink, härter als Zinn, sehr dehnbar. Seine elektrische Leitungsfähigkeit ist 12·46 bei 16·8, wenn die des Quecksilbers bei 0° = 1 ist (8). Die Leitungsfähigkeit für Wärme ist nicht bestimmt. Das specifische Gewicht liegt zwischen 1·566 und 1·584. Das Calcium schmilzt bei Rothgluth. In dem complicirten Linienspectrum des Ca sind zwei Linien besonders charakteristisch, eine im Grün Caβ (558·8 auf der Scala von KIRCHHOFF), eine im Orange Caα (612·1 der KIRCHHOFF'schen Scala). Die Empfindlichkeit des spectralanalytischen Nachweises ist für Ca sehr gross. Nach CAPPEL lassen sich in der Flamme des Bunsenbrenners noch

$\frac{1}{30000}$ Milligrm., bei Anwendung des Inductionsfunkens noch $\frac{1}{1000000}$ Milligrm. erkennen (9). In der hohen Temperatur des elektrischen Flammenbogens verschwindet der grüne Streifen Caβ und statt dessen treten drei feine, grüne Linien auf, die aber mehr nach dem Blau zu liegen; statt Caα erscheinen drei mehr nach dem Gelb hin liegende Linien. LOCKYER (10), der das Linienspectrum des Calciums besonders genau beobachtet hat, zieht aus diesen Thatsachen den Schluss, dass dies Metall ein zusammengesetzter Körper sei und in höherer Temperatur sich dissociire.

Das Atomgewicht des Calciums wurde von BERZELIUS (1809) zu 40·37, später (1843) zu 40·12, von DUMAS (1859) zu 39·955, von BAUP (1841) zu 39·88 gefunden. Andere Forscher haben ähnliche Zahlen erhalten. Die wahrscheinlichste Zahl ist 39·91 (H = 1). Das Calcium ist ein zweiwerthiges Metall.

Das Calcium zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. An der Luft erhitzt verbrennt es mit lebhaftem Glanz, solange die Oxydschicht das Metall nicht bedeckt. In trockner Luft hält es sich lange Zeit. Chlor, Brom, Jod greifen es in der Kälte langsam an, in der Wärme findet Vereinigung unter Feuererscheinung statt. Auch die Affinität zum Schwefel und zum Phosphor ist sehr gross. Die verdünnten Mineralsäuren lösen das Calcium. Concentrirte Salpetersäure greift das Metall bei mässiger Temperatur nicht an, sondern erst beim Sieden der Säure, dann aber sehr energisch.

Legirungen des Calciums mit andern Metallen sind durch Zusammenschmelzen der betreffenden Bestandtheile zu erhalten. Das Aluminiumcalcium ist nach WÖHLER (11) eine bleigraue, in Luft und Wasser unveränderliche Masse von starkem Glanz.

Verbindungen. 1. Oxyde.

Calciumoxyd, Kalk, Aetzkalk, ungelöschter Kalk, CaO. Die Bereitung von Aetzkalk durch Erhitzen von kohlensaurem Kalk (Kalkstein, Muschelschalen) und die Verwendung desselben zur Bereitung von Calciumhydroxyd und Mörtel wird wohl nicht mit Unrecht als eine der ältesten Ausübungen chemischer Thätigkeit des Menschen angesehen.

Das Calciumoxyd kommt wegen seiner stark basischen Eigenschaft als solches in der Natur nicht vor. Man erhält es durch Glühen von Calciumcarbonat, wobei Kohlensäure fortgeht: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Die Austreibung der Kohlensäure ist nur dann vollständig, wenn ein anderes Gas als Kohlensäure vorhanden ist, in welches die sich entwickelnde Kohlensäure abdunsten kann. In einem *gut* bedeckten Tiegel oder in einer Kohlensäureatmosphäre wird kohlensaurer Kalk auch durch starkes Glühen nur unvollkommen oder gar nicht zerlegt. Deshalb legt man auf den Boden des Tiegels wohl ein Stück Kohle, welche in der Hitze mit Kohlensäure Kohlenoxyd bildet; dieses Gas führt dann Kohlensäure aus dem Tiegel mit fort; oder in dem Boden des Tiegels befindet sich ein Loch, so dass ein die Kohlensäure mit sich führender Zug durch den Tiegel geht.

Eigenschaften. Je nach der Beschaffenheit des angewendeten Calciumcarbonats ist der Kalk mehr oder weniger rein. Krystallisirter Kalkspath und rein weisser Marmor liefern chemisch reinen Kalk. Derselbe ist eine weisse, amorphe Masse, welche selbst bei den höchsten Temperaturen unschmelzbar ist. Durch die Knallgasflamme in's Glühen versetzt strahlt der Kalk ein blendendes Licht aus. Das Vol.-Gew. des Calciumoxyds ist 3·15 (SCHRÖDER) (12). BRÜGELMANN hat durch Glühen des Calciumnitrats den Kalk in Würfeln krystallisirt

erhalten. Das Vol.-Gew. dieser Krystalle ist 3·251, auch haben dieselben grössere Härte als der amorphe Kalk (13). An der Luft liegend nimmt das Calciumoxyd Kohlensäure und Wasser auf.

Calciumhydroxyd, Kalkhydrat, gelöschter Kalk, $Ca(OH)_2$. Gebrannter Kalk vereinigt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung; $(CaO + H_2O) = 15100$ cal. Für 1 Thl. Kalk gebraucht man etwa $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser. Selbst wenn dieses als Eis angewendet wird, steigt die Temperatur auf 100°. Man nennt diese Hydratation das Löschen des Kalks.*) Das Kalkhydrat ist ein lockeres, weisses, amorphes Pulver von 2·078 Vol.-Gew. (FILHOL) (14). Aus concentrirten Lösungen von Calciumsalzen kann es durch Alkalien ausgefällt werden. Es löst sich wenig in Wasser, und zwar ist es in kaltem Wasser löslicher (1 CaO : 750 bei 16°), als in heissem (1 CaO : 1300 bei 100°) (15). In Lösungen von Kochsalz und andern Salzen ist die Löslichkeit des Kalkhydrats grösser als in Wasser.

Die wässrige Lösung, das Kalkwasser, reagirt stark alkalisch. Beim Verdunsten derselben scheiden sich kleine Krystalle von der Formel $Ca(OH)_2$ aus. Das Kalkwasser zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und wird dann trübe durch sich ausscheidendes Calciumcarbonat. Wegen dieser Eigenschaft benützt man das Kalkwasser zum Nachweis der Kohlensäure in der Luft und andern Gasen. Das Kalkwasser wird medicinisch als Stypticum und Antacidum angewendet. In der Rothgluth entlässt das Kalkhydrat Wasser und wird zu CaO.

Kalkwasser in Gemisch mit mehr oder weniger Kalkhydrat, also Gemische, die durch Behandeln von Aetzkalk mit weniger oder mehr Wasser erhalten werden, heissen Kalkbrei, bezw. Kalkmilch. Ist der Kalk sehr rein, so hat man einen »fetten« Brei; ist er mit Sand, Thon u. dgl. verunreinigt, so liefert er einen »magern« Brei.

Der Kalkbrei bildet an der Luft in Folge der Anziehung von Kohlensäure allmählich eine steinharte Masse. Hierauf beruht die ausgedehnte und uralte technische Anwendung des Kalks zu Mörtel. Der Mörtel ist ein mit Wasser angemachter Brei von gelöschtem Kalk und Quarzsand. Er dient zum Ausfüllen der Fugen zwischen den Materialien, die bei Herstellung eines Gebäudes verwendet werden, und zur Verbindung der einzelnen Bautheile. Für die Erfüllung des erstgenannten Zweckes ist es erforderlich, dass die Mörtelmasse beim Uebergang in den starren Zustand ihr Volumen möglichst wenig ändere, was durch Beimengung geeigneter Magerungsmittel zum Kalk bewirkt wird. Solche Füllstoffe sind vornehmlich Sand, ferner Steintrümmer, Schlacken, Ziegelmehl u. dgl., bisweilen auch Sägespähne u. dgl.

Worin die verkittende Kraft der Mörtel beruht, ist noch nicht ganz sicher festgestellt. HAUENSCHILD sieht das Wesen der Verkittung in der Massenanziehung, vermittelt durch eine colloidale Substanz. Letztere soll der Kalkbrei sein, der das Kalkhydrat in einer Form wie »die zu Kleister aufgequollenen Stärkekörner« enthält; zwischen diesen ist aber eine Lösung von (krystallinischem) Kalkhydrat, welches mit grosser Begierde Kohlensäure aufnimmt. Dadurch wird der feste Zustand herbeigeführt, und die Adhäsion zwischen festem Körper und colloidaler Substanz geht in wirkliche Adhäsion zwischen festen Körpern über (16). Es ist zu bemerken, dass die Existenz dieses »colloidalen« Kalkhydrats nicht thatsächlich bewiesen ist, ebensowenig die Angabe, dass das krystalloide Kalkhydrat heftiger als das colloidale die Kohlensäure ab-

---

*) Wie merkwürdig, ruft PLINIUS aus, dass ein Körper nach dem Brennen sich noch durch Wasser entzünden lässt. PLIN., Hist. nat. 36, § 53.

sorbire. Jedenfalls steht fest, dass beim Erhärten des Mörtels aus dem Kalkhydrat sich kohlensaurer Kalk bildet unter Austreibung von Wasser. Der Sand im Mörtel dient nicht dazu, ein Kalksilicat zu bilden, wie wohl angenommen wird, sondern soll die Masse porös machen, um der Kohlensäure der Luft leicht Eingang in das Innere der Masse zu verschaffen.

Der aus Kalk und Sand bestehende Mörtel, der sogen. Luftmörtel, ist ganz ungeeignet für Wasserbauten. Wasser würde das Kalkhydrat, auch das Kalkcarbonat, alsbald aus den Fugen der Mauersteine herausspülen, bezw. auflösen. Gewisse Zusätze aber bewirken, dass der Mörtel mit Wasser erhärtet, dass er hydraulisch wird. Ein solcher Wassermörtel wird aus einem Kalkstein oder Mergel erhalten, der neben Calciumcarbonat auch Magnesiumcarbonat, Kieselsäure, namentlich aber Thon und andere Silicate enthält. Solche Kalke löschen sich noch mit Wasser zu Pulver, erstarren im Wasser allmählich, erhärten und widerstehen dem Wasser dann dauernd.

Ein Kalk mit 16—18 $\%$ Thon giebt nach dem Brennen und Pulvern mit Wasser noch einen Brei, der aber körnig, mager ist. Während fetter Kalk beim Löschen sein Volumen auf das Drei- bis Vierfache vermehrt, nimmt ein solcher magerer Kalk nur wenig an Volumen zu und giebt einen Mörtel, der rasch erhärtet, aber nicht sehr ausgiebig in Bezug auf Verkittung ist.

Bei einem grösseren Gehalt an Silicaten löscht der gebrannte und fein gepulverte Kalkstein sich nicht mehr, er besitzt aber hydraulische Eigenschaften, d. h. er nimmt, mit Wasser zusammengebracht, solches auf und erhärtet, was, wie bei dem erwähnten Wassermörtel, wahrscheinlich auf der Bildung von Verbindungen des Calciumoxyds mit Thonerde und Kieselsäure beruht. Eine solche Masse ist als hydraulischer oder natürlicher Cement oder meist als Roman-Cement bekannt. Dieser wurde 1796 zuerst von zwei Engländern, PARKER und WYATTS fabricirt, welche gewisse thonreiche Mergel aus Somerset und Glamorgon leicht calcinirten.*) Der Romancement-Mörtel eignet sich besonders zu Wasserbauten; er hat von allen hydraulischen Bindemitteln die kürzeste Bindezeit.

Wenn eine künstliche Mischung von Kalk und Thon in solchen Verhältnissen hergestellt wird, dass dieselbe bei Weissgluth sintert, aber noch nicht schmilzt, so bildet sich eine Masse, die nach dem staubfeinen Mahlen mit Wasser zwar weniger rasch abbindet als der Romancement, aber bald eine viel grössere Festigkeit, Luft- und Wasserbeständigkeit erlangt als jener. Dieses in neuerer Zeit ausserordentlich wichtig gewordene und sehr vielfach angewendete Baumaterial ist der Portland-Cement. Derselbe darf keine gröberen Kalkkörner enthalten, weil sonst nach dem Abbinden ein Quellen oder eine Volumvermehrung desselben eintritt, welche das schädliche »Treiben«, d. h. Zerbersten des Mörtels veranlasst; er darf auch beim Anmachen mit Wasser sich nicht erwärmen. Der Portland-Cement besteht aus etwa $\frac{3}{4}$ Thln. Kalk und $\frac{1}{4}$ Thon. Die Rohmaterialien werden zunächst in ungebranntem Zustande gemahlen, innig mit einander vermischt, dann in Ziegelform gebracht, getrocknet und bei Weissgluth gebrannt. Die gebrannte, gesinterte Masse wird dann fein gemahlen. Der Portland-Cement wurde 1824 von einem Maurer in England, Namens JOSEPH ASPDIN, erfunden. Näheres darüber im Art. Cement.

---

*) Auch PLINIUS hat den hydraulischen Cement schon gekannt. Er sagt, Hist. nat. 35, § 47 (WITTSTEIN III., pag. 163): »Muss man sich nicht darüber wundern, dass der schlechteste, Staub genannte Theil der Erde auf den puteolanischen Hügeln sich der Brandung des Meeres widersetzt, unter Wasser sogleich zu einer Steinmasse wird, die den Wogen Trotz bietet und mit der Zeit an Festigkeit zunimmt!«

Eine dritte Art von Wassermörtel wird mittelst fetten Kalks und geeigneter Zuschläge hergestellt. Solche Zuschläge sind vulkanische Massen mit nur geringem Kalkgehalt, Puzzolane, Santorinerde, Trass. Sie geben für sich allein keinen Mörtel, liefern aber, gepulvert dem Fettkalk zugesetzt, einen hydraulischen Mörtel, der langsam erhärtend allmählich eine grosse Festigkeit erlangt.

Folgende Analysen geben eine Vorstellung von der Zusammensetzung der erwähnten Mörtel.

	Luftmörtel		Hydraulische Zuschläge			Hydraulisch. Kalk	
	Luftmörtel aus Rüdersdorfer Kalk, trocken	Römischer Mörtel, 1500 Jahr alt	Puzzolan	Trass	Santorinerde	Secundärer Kalk von Metz	Cementstein von Hausbergen bei Minden
Kalk	12·76 (1)	25·75 (3)	8·8	2·6	2·84	68·19	68·56
Magnesia	—	—	4·7	1·0	1·06	2·66	2·09
Thonerde	}1·61	—	15·0	16·8	15·01	5·73	5·84
Eisenoxyd		—	12·0	5·0	5·93	3·29	6·32
Kieselsäure	86·51 (2)	54·50 (2)	44·5	57·0	65·43	18·47	17·18
Kali	—	—	1·1	7·0	2·94	—	—
Natron	—	—	4·1	1·0	4·67	—	—
Thon	—	18·00	—	—	Mn_2O_3	1·64	—
Gyps	—	0·15	—	—	—	—	—
Wasser	—	0·92	9·2	9·6	4·29	—	—

	Roman-Cement						Portland-Cement	
	Cement von Hausbergen bei Minden	Cement von Vassy	Chaux du Theil	Teplitzer Wasserkalk	Mergel von Perlmoos bei Kufstein	Derselbe gebrannt	Stern	Stettin
Kalk	58·88	55·69	74·64 (3)	60·62 (3)	70·64 (3)	55·78	61·64	61·74
Magnesia	2·25	1·12	—	—	1·02 (4)	1·62	—	2·24
Thonerde	7·24	8·88	1·12	6·55	5·94	8·90	6·17	6·17
Eisenoxyd	7·97	12·47	1·28	9·55	3·98	6·05	2·13	0·45
Kieselsäure	23·66	21·82	22·95	23·62	15·92	22·53	23·00	25·63
Kali	—	—	—	—	0·55	0·75	—	0·60
Natron	—	—	—	—	0·82	1·06	—	0·40
Thon	—	—	—	—	—	—	1·28	1·13
Gyps	—	—	—	—	0·34	1·85 (6)	1·52	1·64
Wasser	—	—	—	—	0·79	CO_2 1·46	—	—

Die Oefen, in welchen Kalk »gebrannt« wird, kann man in vier Gruppen theilen: 1. Oefen für periodischen Betrieb mit grosser Flamme; 2. solche mit kleiner Flamme; 3. Oefen für continuirlichen Betrieb mit kleiner, 4. ebensolche mit grosser Flamme.

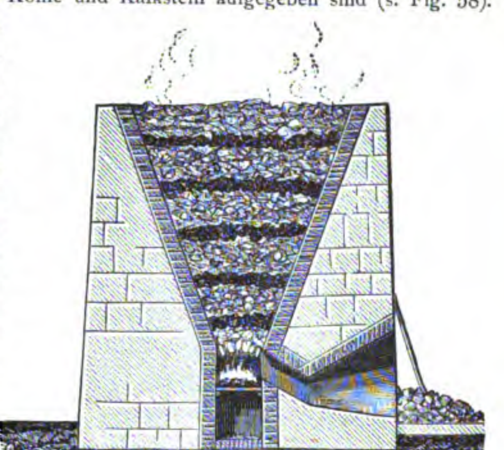
Die Oefen der ersten Art haben meistens einen inneren Ofenraum von ellipsoidischer Form. Man baut in denselben zunächst ein spitzbogenartiges Gewölbe aus grösseren Kalksteinen, welches den Feuerraum abschliesst. Auf dieses Gewölbe schüttet man durch die Gicht die übrigen Kalksteine. Man heizt allmählich an bis zur Weissgluth. Bisweilen ist ein Rost für die Feuerung vorhanden.

Die Oefen der zweiten Klasse haben eine ellipsoidische Form oder die eines umgekehrten abgestumpften Kegels. Nachdem auf der Ofensohle oder dem Rost ein Reisigfeuer angezündet ist, pflanzt sich die Gluth in die Beschickung fort, welche so hergestellt ist, dass über einem

---

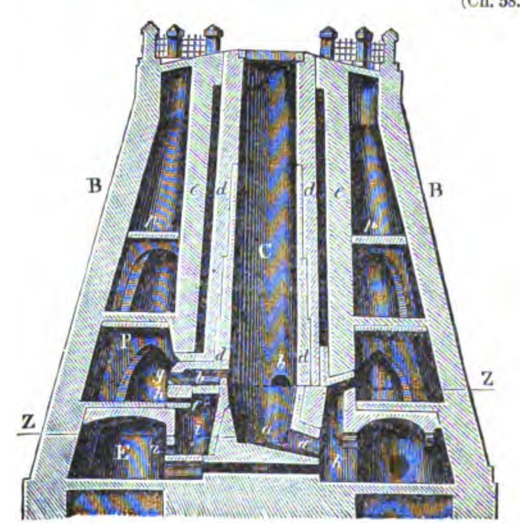
1) 10·96 $Ca(OH)_2$ und 1·80 $CaCO_3$. 2) Sand. 3) Kohlensaurer Kalk. 4) Kohlensaure Magnesia.

Kalksteingewölbe abwechselnd Schichten von Kohle und Kalkstein aufgegeben sind (s. Fig. 58). Man erkennt, dass dieser Ofen auch einen continuirlichen Betrieb gestattet, indem aus dem gewöhnlich verschlossenen Abzug unten nur ein Theil fertigen Kalks gezogen wird und oben neue Schichten Brennmaterial und Kalkstein aufgegeben werden. Dadurch, dass in diesen Oefen die Asche des Brennmaterials in unmittelbare Berührung mit dem Kalk kommt, wird ein etwas geringwerthiges Produkt erzeugt. Die continuirlichen Oefen mit kleiner Flamme in ihren vielen Modificationen sind meist trichter- oder flaschenförmig und haben mehrere Oeffnungen zum Ausziehen des Kalks.



(Ch. 58.

Der Grossbetrieb bedient sich meistens der continuirlichen Oefen mit grosser Flamme. Besonders bewährt hat sich der Ofen der kgl. preussischen Kalkbrennereien in Rüdersdorf. Der 12 Meter hohe Schacht *C* hat an der Gicht und der Rast *a* 2 Meter, in der Höhe der Feuerungen *b* 2·8 Meter Durchmesser. Die Wand *d* besteht aus Ziegelsteinen, ist aber in den unteren 8 Meter mit feuerfesten Steinen ausgekleidet. Zwischen *d* und der Kalksteinmauer *e* ist ein freier Raum, der mit schlecht wärmeleitenden Stoffen gefüllt ist. Das ganze Schachtgemäuer wird von der äusseren Mauer *BB* umgeben, zwischen welcher und der Mauer *e* mehrere gewölbte Räume *pp* sich befinden. Die Oefen haben 3, 4 oder 5 Rost-Feuerungen (*b*). Die Verbrennungsluft wird der Feuerung, die bei *g* abschliessbar ist, durch den Canal *k* zugeführt. Der Aschenfall *i* kann bei *z* verschlossen werden. Die Asche wird in den Raum *E* gezogen und von hier entfernt. Die Kalkabzüge *a* liegen immer zwischen zwei Feuerungen. Durch die Canäle *k* kann die Hitze des glühend ausgezogenen Kalks in die Räume *P* entweichen. Die Production eines dreischürigen Ofens beträgt täglich 9000 Kgrm. Stückkalk. Man hat diese Oefen auch für Generatorgasfeuerung aptirt.



(Ch. 59.)

Die HOFFMANN-LICHT'schen Ringöfen, auch die für Gasfeuerung eingerichteten, werden vielfach zum Brennen von Kalk benützt. Näheres über diese im Art. Thon.

Calciumsuperoxyd, CaO_2, ist als Hydrat von THENARD (17) durch Fällung einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit Kalkwasser dargestellt worden. Es ist ein weisser, wenig beständiger Körper, der sich unter Wasser, zumal beim Erwärmen, allmählich zersetzt. Wenn man das Hydrat im luftleeren Raum entwässern will, so tritt Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung ein. Nach STRUVE bildet es sich in geringer Menge, wenn man Calciumcarbonat oder -oxalat in Berührung mit Luft schwach glüht (18). Die Zusammensetzung des Hydrats ist nach CONROY (19) $CaO_2, 8H_2O$. E. SCHÖNE (20) hat seine Krystallform näher bestimmt; es gehört dem tetragonalen System an und ist isomorph mit den Hydraten des Barium- und Strontiumsuperoxyds.

2. Halogenverbindungen.

Calciumchlorid, $CaCl_2$. Durch Auflösen von Calciumcarbonat in Salzsäure und Abdampfen der Lösung wird ein farbloses, sehr zerfliessliches Salz erhalten, das Hydrat $CaCl_2$, $6H_2O$. Dasselbe krystallisirt in hexagonalen Prismen, die oft in Pyramiden endigen. Nach dem Trocknen im luftleeren Raum bleibt $CaCl_2$, $2H_2O$. Das Chlorcalcium ist eins der löslichsten Salze. In 100 Thln. Wasser lösen sich (21) bei

0°	36·91 $CaCl_2$	oder	72·82 $CaCl_2$, $6H_2O$	
7·39°	38·77 „	„	76·49 „	„
13·86°	41·03 „	„	80·95 „	„
19·35°	42·50 „	„	83·85 „	„
24·47°	45·33 „	„	89·44 „	„
29·53°	50·67 „	„	99·97 „	„

Nach MULDER (22) gebraucht 1 Th. $CaCl_2$ bei

0°	2·016 Thle. Wasser
10°	1·667 „ „
20°	1·351 „ „
40°	0·909 „ „
60°	0·775 „ „
80°	0·704 „ „
90°	0·694 „ „

Durch die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur wird viel Wärme gebunden. Die Lösungswärme des Hydrats $CaCl_2$, $6H_2O$ ist — 3258 cal. Ein Gemisch von 3 Thln. des Hydrats mit 1 Th. Schnee bewirkt ein Sinken des Thermometers bis auf — 36°.

Mit der Concentration der Lösung nimmt deren Siedepunkt zu, wie folgende Tabelle nach LEGRAND zeigt.

Siedep.	Proc. $CaCl_2$	Siedep.	Proc. $CaCl_2$
110°	44·0	152°	178·1
115°	58·6	160°	212·1
120°	73·6	172°	276·1
130°	104·6	179·5°	325·0
140°	136·3		

Bei Einwirkung der Wärme schmilzt das Chlorcalcium zunächst in seinem Krystallwasser bei 29°. Nachdem alles Wasser entwichen und die Temperatur über 100° gestiegen ist, tritt feuriger Fluss ein. Es kann dann in Stücke gegossen werden, und in dieser Form wird es häufig als Trocknungsmittel angewendet. Für manche Zwecke eignet sich besser das getrocknete, poröse Salz. Das geschmolzene Chlorcalcium reagirt immer alkalisch, wenn beim Schmelzen nicht etwas Salmiak zugesetzt war; es phosphorescirt, und nach Einwirkung des Sonnenlichtes leuchtet es einige Zeit im Dunkeln.

Chlorcalcium absorbirt lebhaft Ammoniak; 100 Thle. nehmen 119 Thle. Ammoniakgas auf. Man schreibt dem Körper die Formel $CaCl_2$, $8NH_3$ zu. Aus diesem Grunde kann Chlorcalcium nicht zum Trocknen von Gasen dienen, welche Ammoniak enthalten. Da auch eine Chlorcalciumlösung das Ammoniak sehr stark aufzulösen vermag, so hat man solche zur Magazinirung dieses Gases vorgeschlagen. Chlorcalcium löst sich in absolutem Alkohol, und beim Verdampfen der Lösung krystallisiren Prismen aus, welche als »Krystallwasser« 50 % Alkohol enthalten.

Calciumoxychlorid, $CaCl_2$, $3CaO + 15H_2O$. Eine concentrirte Lösung von Calciumchlorid, die mit Kalkhydrat zum Sieden erhitzt wird, scheidet beim Erkalten lange, feine Nadeln des obigen Körpers ab. Durch Wasser oder Alkohol werden die Krystalle leicht in Chlorcalcium und Calciumhydroxyd zersetzt. Auch beim Glühen feuchten Chlorcalciums an der Luft bildet sich unter Entweichen von Salzsäure dieses Oxychlorür und verursacht alkalische Reaction der Masse.

Calciumfluorid, $CaFl_2$, kommt als Flussspath in reichlicher Menge in der Natur vor, besonders als Begleiter von Metalladern, oft in schönen Krystallen, Würfeln oder Würfeln, die auch Octaeder-, Hexatetraeder- oder Hexoctaeder-Flächen zeigen, in den verschiedenartigsten Farben, besonders violett, gelb, grün, farblos. Der Flussspath schmilzt bei lebhafter Rothgluth, hat die Härte 4 und das Vol.-Gew. 3·18. Fluorcalcium ist ferner in sehr geringer Menge in einigen Mineralwässern aufgefunden und macht einige Tausendstel der Mineralmasse der Knochen und des Zahnschmelzes aus.

Wasserdampf zersetzt bei Rothgluth das Fluorcalcium unter Bildung von Fluorwasserstoffsäure und Calciumoxyd. Alkalien und Alkalicarbonate zersetzen es auf trocknem Wege unter Bildung löslichen Fluorkaliums etc. Sauerstoff und Chlor entwickeln bei hoher Temperatur wahrscheinlich Fluor aus dem Fluorcalcium.

1 Th. Fluorcalcium löst sich in 26000 Thln. Wasser. Es wird daher aus löslichen Calciumsalzen und löslichen Fluoriden gefällt. Concentrirte Flusssäure und Salzsäure lösen dasselbe, und aus der Lösung wird es durch Ammoniak in gelatinösem Zustande gefällt.

Der Flussspath wird in der Metallurgie als Schmelzmittel angewendet; ferner ist er das Material zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure.

Calciumbromid, $CaBr_2$, bildet lange, farblose und zerfliessliche Nadeln, sehr löslich in Wasser, auch in Alkohol. 100 Th. Salz bedürfen zur Lösung bei 0° 80, bei 20° 70, bei 60° 36, bei 105° 32 Thle. Wasser. Das trockne Salz absorbirt Ammoniakgas.

Calciumjodid, CaJ_2, weisses, zerfliessliches Salz in prismatischen Nadeln krystallisirend, sehr löslich in Wasser, auch in Alkohol. Beim Glühen an der Luft zersetzt es sich zum Theil. Ausser durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kalk oder kohlensauren Kalk kann es dargestellt werden durch Sättigen einer Schwefelcalciumlösung mit Jod, Abdampfen und Calciniren des Rückstands (LIÈS-BODART und JOBIN) (23), oder durch Zusatz von Jod zu einem Gemisch von Kalkmilch und Calciumsulfit (R. WAGNER) (24). 100 Thle. Jodcalcium bedürfen nach KREMERS (25) zur Lösung bei 0° 52, bei 20° 49, bei 40° 44, bei 92° 23 Thle. Wasser.

3. Sulfide.

Calciummonosulfid, CaS, entsteht durch Glühen des Calciumsulfats mit Kohle oder im Wasserstoffstrom, oder wenn man ein Gemisch von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoffdampf über glühenden Kalk leitet.

Das reine Schwefelcalcium ist eine weisse, pulverige Masse, in Wasser fast unlöslich, zersetzt sich aber allmählich mit demselben unter Bildung von Calciumsulfhydrat und Calciumoxyd. Das Calciumsulfid leuchtet im Dunkeln, wenn es vorher dem Licht ausgesetzt war. MARGGRAF stellte 1750 einen solchen Leuchtstein durch Reduction von Gyps her; als CANTON's Phosphor (1768) war lange das durch Glühen mit Schwefel erhaltene Schwefelcalcium bekannt.

Calciumsulfhydrat, $Ca(SH)_2$, entsteht durch Zersetzung von Calciummonosulfid mit Wasser, oder wenn Schwefelwasserstoffgas durch Kalkmilch oder auf trocknes Calciumhydroxyd geleitet wird. Beim Eindampfen der Lösung zerfällt das Sulfhydrat in Schwefelcalcium und Schwefelwasserstoff. Das Calciumsulfhydrat wird in der Gerberei und sonst als Enthaarungsmittel angewendet.

Es ist der wirksame Bestandtheil des sogen. *Rhusma Turcarum,* welches durch Vermischen von Arsensulfür (Auripigment), Aetzkalk und Wasser bereitet wird. Ein dicker Kalkbrei, durch welchen Schwefelwasserstoff geleitet worden ist, entfernt die Haare nach wenig Minuten.

Calciumtetrasulfid, CaS_4, entsteht, wenn 1 Mol. Monosulfid mit 3 At. Schwefel und Wasser erwärmt wird. Die Lösung zersetzt sich beim Eindampfen, indem Schwefelwasserstoff entweicht.

Calciumpentasulfid, CaS_5, erhält man beim Kochen von Monosulfid mit der hinreichenden Menge Schwefel in rothgelber Lösung, welche beim Verdunsten im luftverdünnten Raume das Pentasulfid als amorphe, gelbe, auch in Alkohol lösliche Masse zurücklässt. Beim Einkochen tritt Zersetzung in Schwefel und Monosulfid ein. Beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel entsteht auch Calciumpentasulfid-Lösung, daneben aber noch Calciumthiosulfat:

$$3CaO + 12S = 2CaS_5 + CaS_2O_3.$$

Beim Kochen von 3 Thln. trocknem Kalkhydrat mit 1 Thl. Schwefel und 20 Thln. Wasser bildet sich ein Oxysulfid, das sich beim Erkalten der Lösung in orangefarbenen Prismen von der Formel $Ca_4O_3S_4 + 12H_2O$ ausscheidet (SCHÖNE).

Glüht man Kalk mit etwa dem gleichen Gewicht Schwefel im Tiegel, so entsteht ein Gemenge von Schwefelcalcium und Calciumsulfat, die sogen. Kalkschwefelleber. Es ist dies ganz analog der Bildung von Alkalischwefelleber; allein etwa gebildetes Calciumthiosulfat sowie Calciumpolysulfid wird bei der hohen Temperatur zersetzt. Wird beim Glühen noch Kohle zugesetzt, wie manche Pharmakopöen vorschreiben, so wird eine entsprechende Menge Calciumsulfat reducirt, und die Masse besteht wesentlich aus Calciummonosulfid. Gewöhnlich ist die Zusammensetzung $3CaS + CaSO_4$. Die gelbröthliche Masse wird gepulvert aufbewahrt und dient zur Herstellung von Bädern gegen Hautkrankheiten. Das Präparat oder seine wässrige Lösung muss mit Salzsäure reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln.

4. Selen- und Phosphor-Verbindungen.

Selencalcium Beim Zusatz von Selenkalium zu Chlorcalciumlösung entsteht ein fleischrother Niederschlag. Erhitzt man Selen mit Kalk zum Glühen, so resultirt ein hellbraunes Gemenge von Selencalcium und selenigsaurem Calcium; bei einer Temperatur unter Glühhitze entsteht auch Calciumpolyselenid. Durch Sättigen von Kalkwasser mit Selenwasserstoff bei Luftabschluss kann man Selencalcium in Krystallen erhalten (BERZELIUS) (26). Alle diese Körper sind nicht genau untersucht.

Phosphorcalcium, Phosphorkalk. Diese braune, amorphe Masse wird durch die Einwirkung von Phosphordampf auf rothglühenden Kalk erhalten. Nach P. THENARD ist die Zusammensetzung dieses Körpers $(CaO)_7P_7$; er stellt vermuthlich ein Gemisch von 5 Mol. Phosphorcalcium und 2 Mol. pyrophosphorsaurem Calcium dar, nach der Gleichung

$$14CaO + 14P = 5Ca_2P_2 + 2Ca_2P_2O_7.$$

Wenn dieser Körper mit Wasser in Berührung kommt, so bildet sich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und Calciumhypophosphit.

5. Sauerstoffhaltige Salze.

Calciumnitrit, salpetrigsaures Calcium, $Ca(NO_2)_2 + H_2O$. Zerfliessliches Salz, durch doppelte Zersetzung von salpetrigsaurem Silber und Chlorcalcium leicht darzustellen.

Calciumnitrat, salpetersaures Calcium, $Ca(NO_3)_2$, zerfliessliches, auch in Alkohol lösliches Salz. Es krystallisirt in hexagonalen Prismen mit 4 Mol. H_2O. Es schmilzt bei 44° in seinem Krystallwasser. Durch Einwirkung

der Wärme wird es in Calciumoxyd, Sauerstoff und Stickoxyde zerlegt. 1 Gewth. wasserfreies Salz erfordert zur Lösung bei 0° 1·07 Gewth. Wasser, bei 152°, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, 0·28 Thle. Das Calciumnitrat bildet häufig den sogen. Mauerfrass, die weissen Efflorescenzen, die bei Gegenwart sich zersetzender Thierstoffe an feuchten Mauern entstehen. Dieser Mauersalpeter hat früher in grossem Maassstabe zur Bereitung von Salpeter gedient, und noch jetzt ist dies an einigen Orten der Schweiz und Schwedens der Fall. Die Efflorescenzen werden gesammelt und ausgelaugt, und die Lauge wird mit einer Holzaschenlauge zersetzt. Die vom kohlensauren Kalk getrennte Lösung von Kalium salpeter wird zur Krystallisation gebracht.

Calciumchlorat, $Ca(ClO_3)_2$, kann auf direktem Wege oder durch Behandlung einer Lösung von Kaliumchlorat mit fluorkieselsaurem Calcium erhalten werden. Sehr lösliches, zerfliessliches Salz, das nur schwierig krystallisirt. Wenn die Lösung im luftleeren Raum verdampft wird, so bilden sich schräge Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 100° in diesem schmelzen.

Calciumperchlorat, $Ca(ClO_4)_2$. Durch Neutralisiren einer Lösung von Ueberchlorsäure mit Kalkhydrat und Verdampfen der Lösung im Vacuum erhält man zerfliessliche, auch in Alkohol lösliche Prismen.

Calciumbromat, $Ca(BrO_3)_2 + H_2O$, ziemlich lösliche Prismen, die ihr Krystallwasser bei 180° verlieren.

Calciumjodat, $Ca(JO_3)_2$, durch doppelte Zersetzung zwischen Kaliumjodat und Chlorcalcium zu erhalten oder durch Auflösen von Jod in Calciumhypochlorit, wobei alles Jod in Jodat umgewandelt wird (FLIGHT) (27). Es krystallisirt in rhombischen Prismen mit 6 Mol. H_2O, von denen es 5 beim Erwärmen bis 150°, das letzte bei 200° verliert; wenig löslich in Wasser; bei 0° erfordert ein Thl. 400, bei 100° 100 Thle. Wasser.

Calciumperjodat, überjodsaures Calcium. Aus einer Lösung von überjodsaurem Natrium fällt Calciumnitrat einen weissen, krystallinischen Niederschlag ($Ca_2J_2O_9 + 7H_2O$) (LANGLOIS) (28). Aus einer Lösung von Kalk in überschüssiger Ueberjodsäure erhielt RAMMELSBERG (29) durch Verdunsten neben Schwefelsäure kleine, röthliche Krystalle von der Formel $Ca_2J_2O_9 + 9H_2O$, aus einer sehr sauren Lösung das Monocalciumperjodat, $Ca(JO_4)_2$. Beim Glühen des jodsauren Kalks entsteht Pentacalciumperjodat, $Ca_5(JO_6)_2$ (RAMMELSBERG) (30).

Calciumhypochlorit, unterchlorigsaures Calcium, $Ca(OCl)_2$, ist durch Neutralisiren einer Lösung von unterchloriger Säure mit Kalk darzustellen. Es bildet sich neben Chlorcalcium beim Einleiten von Chlor in Kalkmilch, sowie beim Behandeln von Chlorkalk mit Wasser. T. KINGZETT (31) hat das Salz $Ca(ClO)_2 + 4H_2O$ in langen Krystallen beim Verdunsten einer wässrigen Chlorkalklösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure erhalten.

Chlorkalk oder Bleichkalk wird das weisse, meist etwas feuchte Pulver genannt, welches das Produkt der Einwirkung von Chlor auf gelöschten Kalk ist. Dieser Körper findet als Bleichmittel eine ungemein grosse technische Anwendung.

Durch Einleiten von Chlor in dünne Kalkmilch bei niedriger Temperatur entsteht eine Lösung von Chlorcalcium und Calciumhypochlorit:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Wenn aber Chlor auf trocknes Kalkhydrat einwirkt, so bleibt eine gewisse Menge von diesem unverändert. Man war deshalb früher der Meinung, der Chlorkalk sei ein Gemenge von Calciumhydroxyd, Calciumhypochlorit und Calciumchlorid. Allein freies Chlorcalcium lässt sich keineswegs in so grosser Menge darin nachweisen (durch Löslichkeit in Alkohol z. B.), wie es die obige

Gleichung verlangt. Auch wird niemals sämmtliches Kalkhydrat umgewandelt. Ueber die Natur der bleichenden Verbindung im Chlorkalk sind im Laufe der Zeit viele Ansichten laut geworden, von denen nur einige erwähnt seien. Die von BALARD zuerst ausgesprochene und von GAY-LUSSAC unterstützte Angabe, der Chlorkalk sei ein Gemisch der erwähnten Art, hat bis in die neueste Zeit viele Anhänger gehabt. Da das Chlorcalcium nicht in genügender Menge nachgewiesen werden konnte, nahm FRESENIUS an, der Chlorkalk enthalte ein Calciumoxychlorid, $CaCl_2 2CaO$, und entstehe nach der Gleichung

$$4Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 2CaO + 4H_2O.$$

Nach dieser Gleichung können indessen im Chlorkalk höchstens 32 % wirksames Chlor enthalten sein, während technischer Chlorkalk 35 % und mehr enthält. Sehr plausibel erscheint eine von ODLING aufgestellte Formel, nach welcher $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ zu zwei Molekülen einer Verbindung $Ca{<}^{Cl}_{OCl}$ zusammengezogen sind, also ein Chlorcalcium darstellen, dessen eines Chloratom durch das Radical der unterchlorigen Säure ersetzt ist. Diese Verbindung zersetze sich sehr leicht, schon mit Wasser, in $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$. Diese Formel erklärt nicht die unvermeidliche Gegenwart von Kalkhydrat im Chlorkalk. GÖPNER und einige andere Chemiker halten die bleichende Verbindung für ein Additionsprodukt von Kalk und Chlor und kommen damit auf eine schon von MILLON ausgesprochene Ansicht zurück.

STAHLSCHMIDT suchte die unvollständige Umwandlung des Kalkhydrats dadurch zu erklären, dass ein basisches Hypochlorit entstehe nach der Gleichung

$$3Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = 2Ca{<}^{OH}_{OCl} + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Diese Formel verlangt 39·01 % wirksames Chlor, was mit Analysen von STAHLSCHMIDT gut übereinstimmte. LUNGE und SCHÄPPI haben indess mit Leichtigkeit Chlorkalk von 44 % bleichendem Chlor erhalten. Ferner muss nach dieser Formel wieder eine grosse Menge, 30·49 %, freies Chlorcalcium angenommen werden. Die Angabe STAHLSCHMIDT's, dass 2 Mol. Wasser bei niedriger Temperatur zu verjagen sind, das dritte Mol. (Constitutions-) Wasser dagegen selbst bei Rothgluth nicht, sondern beim Erhitzen mit Soda, fanden LUNGE und SCHÄPPI nicht bestätigt; nach ihnen geht vielmehr sämmtliches Wasser des Chlorkalks beim Erhitzen bis zur Rothgluth auch ohne Zusatz von Soda fort.

Indem wir eine lange Reihe anderer Arbeiten von RICHTERS und JUNCKER, WOLTERS, OPL, KOPFER, LIMPACH, KRAUT, DAVIS, SCHORLEMMER u. a. übergehen, heben wir hervor, dass nach den gründlichen Untersuchungen von LUNGE und SCHÄPPI (32), sowie von LUNGE und NAEFF (33) die ODLING'sche Formel für die bleichende Substanz die wahrscheinlichste ist, zumal da die letzteren Chlorcalcium durch unterchlorige Säure allein unter Entweichen von Chlor in Chlorkalk umgewandelt haben. Die Gegenwart von Kalkhydrat im technischen Chlorkalk lässt sich wohl nur nach einer schon von BOLLEY ausgesprochenen Ansicht so erklären, dass dasselbe mechanisch durch die bleichende Verbindung vor der Einwirkung des Chlors geschützt werde. Nach LUNGE und SCHÄPPI ist die bleichende Verbindung als Hydrat im Chlorkalk enthalten und hat die Formel $2CaOCl_2, H_2O$.

Technische Darstellung. Die Fabrikation von Chlorkalk wird immer mit der Sodafabrikation combinirt. Hier werden bei der Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat ungeheure Mengen Salzsäure als Nebenprodukt gewonnen, aus welcher am vortheilhaftesten Chlor zur Erzeugung von Chlorkalk entwickelt wird.

Das Chlor wird aus der Salzsäure entweder mittelst Braunsteins entwickelt, oder, was jetzt gebräuchlicher ist, mittelst des nach dem WELDON'schen Verfahren aus den Manganlaugen der Chlorentwickler regenerirten Braunsteins oder WELDON-Schlamms. In einigen Fabriken wird das Chlor nach dem Verfahren von DEACON durch Zersetzung eines Gemenges von Salzsäuregas und überschüssiger Luft unter Einwirkung poröser mit Kupfersulfat getränkter Stoffe bei 370—400° erzeugt. Näheres über die Chlordarstellung bei Chlor.

Der Kalk muss möglichst rein sein, frei von Thon, Sand und Eisenoxyd, er wird aus reinem Kalkstein oder Kreide gebrannt. Er wird so gelöscht, dass das Hydrat etwas überschüssiges Wasser enthält, denn ganz trocknes Kalkhydrat absorbirt das Chlor nur unbedeutend. Die Menge überschüssigen Wassers wird verschieden angegeben; 2—6 § (26—30 § Gesammtwasser) scheinen hinreichend zu sein. Das Kalkhydrat wird dann gesiebt; das feine Pulver kommt, nachdem es einige Tage gelagert hat, in die Chlorkalkkammern. Diese sind meistens aus mit Theer getränkten Sandsteinplatten, auch aus Bleiplatten oder mit Asphalt überzogenen Eisenplatten hergestellt. Gewöhnlich bringt man einfach auf den Boden der etwa 2 Meter hohen Kammern eine 75—100 Millim. hohe Schicht Kalkhydrat, in deren Oberfläche man mittelst eines Rechens Furchen zieht. Das Chlorgas wird vor dem Eintritt gekühlt, damit Wasser möglichst zurückbleibt. Aus der ersten Kammer geht das Gas in eine zweite. Sobald man durch Schaufenster in der Kammer eine grüne Chloratmosphäre wahrnimmmt, ist die Absorption vollendet. Nach 24 Stunden Ruhe wird der Kalk umgeschaufelt und wiederum Chlor eingeleitet. Je niedriger die Temperatur ist, um so vollständiger ist die Absorption; 25° C. sollen nicht überschritten werden, da sich sonst Calciumchlorat bilden kann.

Da das nach dem DEACON-Verfahren dargestellte Chlor stark mit Stickstoff verdünnt ist, so muss man bei Anwendung dieses Gases die Absorption systematisch vornehmen. Die Kammern sind grösser, und in ihnen liegt der Kalk auf Hürden, die so miteinander verbunden sind, dass das Chlor, wie die Pfeile in Fig. 60 zeigen, nach einander über dieselben streicht und zuerst mit einer chlorreichen Masse in Berührung kommt. Diese Kammern bewähren sich auch für Chlor, welches nach anderen Methoden dargestellt ist, vorzüglich.

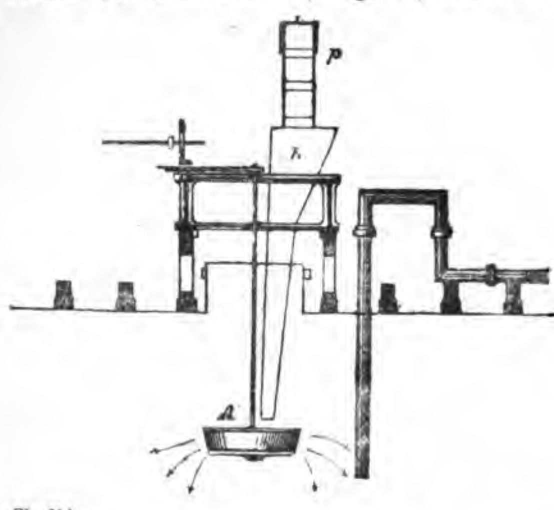


(Ch. 60.)

Um die Chlorkalkbildung zu beschleunigen, bringt man neuerdings das Kalkhydrat in feiner Zertheilung mit dem Chlor in Berührung. Der von MALÉTRA angegebene Apparat (Deutsch. Patent No. 1006) (34) ist ein horizontaler Cylinder, durch welchen eine mit Schaufelarmen versehene Welle geht, welche

10—20 Umdrehungen in der Minute macht. Dadurch wird der Kalk umhergeworfen und dem Angriff des in dem oberen Theil des Cylinders eintretenden Chlors gut ausgesetzt.

In dem Apparat von F. KOPFER (D. Pat. 9398) (35) wird das Kalkhydratpulver mittelst einer Centrifuge in der Chlorkammer ausgestreut. In der Decke derselben befindet sich eine Oeffnung mit Ansatzrohr und Wasserverschluss, durch welche ein Holztrichter *h*, Fig. 61, reicht. Ein Paternosterwerk *P* schafft in diesen das Kalkhydrat, welches dann in die Centrifuge *A* fällt. Diese hat Drahtnetzwandungen, deren Maschen 0·5 Centim. Weite haben. Die Centrifuge macht 600—1200 Umdrehungen in der Minute.



Ch. 61.)

In ähnlicher Weise benutzt FEHRES (D. Pat. 24702) (36) einen Zerstäubungsapparat in der Chlorkalkkammer, welcher einen mit Schlitzen und Oeffnungen versehenen Trichter bildet. Durch ein Rohr wird Luft eingeblasen, welche das Kalkhydrat durch die Oeffnungen treibt und zerstäubt.

Bei der Absorption des Chlors durch den Kalk wird eine grosse Menge Wärme entwickelt. Man muss deshalb durch Mässigung des Gasstroms, durch Zulassung von Luft oder durch äussere Abkühlung dafür sorgen, dass die Temperatur nicht zu hoch steige, weil sich sonst Calciumchlorat bildet. An den Absorptionsapparaten müssen immer Thermometer angebracht sein.

Der fertige Chlorkalk soll ein gleichmässiges, weisses Pulver sein, das schwach nach unterchloriger Säure riecht und an der Luft nur sehr langsam feucht wird. Mit Wasser lässt er sich zu einem Brei anrühren; die Lösung enthält wesentlich Calciumhypochlorit und Chlorcalcium. Sobald eine Säure, auch Kohlensäure, mit der Lösung zusammenkommt, tritt die bleichende Wirkung ein in Folge der Entwicklung von Chlor:

$$Ca(OCl)_2 + 4HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2Cl_2.$$

Bei Anwendung von wenig Säure wird unterchlorige Säure frei, deren Bleichkraft doppelt so gross ist wie die ihres Chlorgehalts.

$$Ca(OCl)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2HOCl.$$

Der Chlorkalk wird bei längerem Liegen an der Luft in Folge der Einwirkung der Kohlensäure ganz unwirksam. Auch Sonnenlicht bewirkt Zersetzung. Beim Glühen entwickelt Chlorkalk Sauerstoffgas. Auch wenn man eine Chlorkalklösung mit Kobaltoxydulhydrat (welches nach Zusatz von ein wenig Kobaltchlorürlösung gefällt wird) erwärmt, so entwickelt sich Sauerstoff in regelmässigem Strome.

Der Chlorkalk wird in grösster Menge zum Bleichen von Textilstoffen pflanzlichen Ursprungs, Papier u. dgl. gebraucht, ferner zur Desinfection, in der Färberei, z. B. zur Erzeugung weisser Muster auf türkischroth gefärbtem Zeuge, weiter zur Darstellung von Chloroform und Chloral, zu Oxydationen überhaupt u. s. w.

Chlorimetrie. Die Art der Herstellung und das Alter des Chlorkalks bedingen den Grad der bleichenden Kraft desselben. Da derselbe sehr wechselnd ist, so muss er vor Anwendung des Präparats bestimmt werden. Die Bleichkraft richtet sich nach der Menge unterchlorigsauren Calciums, die man als im Chlorkalk vorhanden ansehen kann. Man bestimmt aber nicht den Procentgehalt an unterchloriger Säure, sondern den an wirksamem Chlor, wobei zu beachten ist, dass 1 Aeq. Unterchlorigsäureanhydrid so stark bleichend (oxydirend) wirkt wie 2 Aeq. Chlor.

Es sind verschiedene chlorimetrische Methoden im Gebrauch. 1. Die von GAY-LUSSAC beruht darauf, dass Chlor in Gegenwart von Wasser arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt:

$$As_2O_3 + Cl_4 + 2H_2O = A_2O_5 + 4HCl.$$

Man stellt eine Normallösung von arseniger Säure durch Lösen von 4·425 Grm. As_2O_3 in 1 Liter salzsäurehaltigem Wasser her. Von dem zu prüfenden Chlorkalk verreibt man 10 Grm. mit Wasser und verdünnt zu 1 Liter. Von dieser Lösung lässt man aus einer Bürette zu 10 Cbcm. Arsenigsäurelösung, bis Indigoschwefelsäure, welche dieser als Indicator zugesetzt ist, durch freies Chlor entfärbt wird.

2. Die Methode von GRAHAM und OTTO gründet sich auf die Oxydation von Ferrosulfat zu Ferrisulfat durch Chlor:

$$2FeO + Cl_2 + H_2O = Fe_2O_3 + 2HCl.$$

Man wendet eine Eisenvitriollösung von bestimmtem Gehalt an und setzt von der Chlorkalklösung so lange zu, bis ein Tropfen derselben mit Ferricyankaliumlösung keinen blauen Niederschlag mehr giebt.

3. Nach R. WAGNER löst man 24·8 Grm. Natriumthiosulfat zu 1 Liter. Man vertheilt 10 Grm. Chlorkalk in 1 Liter Wasser und setzt zu 100 Cbcm. dieser Lösung 25 Cbcm. einer 10proc. Jodkaliumlösung und verdünnte Salzsäure, wobei eine dem wirksamen Chlor entsprechende Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. Dann titrirt man mit der Natriumthiosulfatlösung, bis die durch das freie Jod veranlasste Färbung verschwunden ist

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

4. Die am häufigsten angewendete Methode ist die von PENOT, nach welcher eine alkalische Lösung von arseniger Säure angewendet wird. Man löst 4·95 Grm. ($\frac{1}{40}$ Mol.) arseniger Säure, As_2O_3, im vierfachen Gewicht Soda und verdünnt auf 1 Liter. Man verreibt 3·55 Grm. Chlorkalk mit Wasser zu 500 Cbcm. Von dieser Flüssigkeit werden 50 Cbcm. mit der Arsenlösung versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebläut wird. Die verbrauchten Cubikcentimeter geben direkt die Procente wirksames Chlor an. Sicherer verfährt man so, dass man nach dem Zusatz von etwas zuviel Arsenlösung etwas Stärkekleister (mit verdünnter Chlorzinklösung angemacht) hinzufügt und mit der Jodlösung zurücktitrirt, bis Blaufärbung eintritt. Es sind dann x Cbcm. Arsenlösung $- y$ Cbcm. Jodlösung = Procente Chlor.

Der Gehalt des Chlorkalks an bleichendem Chlor wird entweder in Gewichtsprocenten angegeben (die in Deutschland, England, Amerika gebräuchlichen Grade) oder in GAY-LUSSAC'schen oder französischen Graden, welche besagen, wie viel Liter Chlor bei 0° und 760 Millim. Druck aus 1 Kgrm. Chlorkalk entwickelt werden. Wenn man erwägt, dass 1 Liter Chlorgas 3·18 Grm. bei 0° und 760 Millim. wiegt, so kann man leicht die eine Angabe in die andere verwandeln.

Calciumhypobromit, unterbromigsaures Calcium. Ein Gemenge von Kalkhydrat und Brom oder Kalkmilch und Brom hinterlässt beim Verdunsten über Kalihydrat eine rothe, bleichend wirkende Masse, die wahrscheinlich ein Gemenge von Calciumhypobromit und Mehrfach-Bromcalcium ist.

Calciumhypojodit, unterjodigsaures Calcium. Wird ein Gemenge von Kalkhydrat und Jod im Vacuum neben Kali auf 30° erwärmt, so lange noch Jod entweicht, so bleibt eine schwarze Masse, die mit Wasser in eine dunkelbraune Lösung und Kalkhydrat zerfällt (BERZELIUS) (37). Aus Kalkmilch und Jod haben LUNGE und SCHOCH eine farblose, bleichende Verbindung von der Zusammensetzung $CaOJ_2$ erhalten, die also dem Chlorkalk analog und als Jodkalk zu bezeichnen ist.

Calciumsulfit, schwefligsaures Calcium, $CaSO_2$, wird aus einer Calciumsalzlösung durch eine Sulfitlösung als weisser Niederschlag gefällt. Der-

selbe bedarf zur Lösung 800 Thle. Wasser. Im Grossen leitet man auch wohl schweflige Säure über pulverförmiges Kalkhydrat, welches in 3—5 Centim. hohen Schichten auf Horden in einer verschliessbaren Kammer ausgebreitet ist oder durch andere gebräuchliche Vorrichtungen mit dem Schwefligsäuregas in Berührung kommt. Es muss dabei so viel Wasser vorhanden sein, dass das Salz $CaSO_3 + 2H_2O$ entstehen kann. Das Sulfit löst sich in wässriger schwefliger Säure. Aus der Lösung krystallisirt $CaSO_3 + 2H_2O$ in kleinen, glänzenden Krystallen (MUSPRATT) (39); RAMMELSBERG hat indessen ein Salz von der Formel $2CaSO_3 + H_2O$ erhalten. Die Lösung in wässriger schwefliger Säure ist unter dem unrichtigen Namen doppeltschwefligsaurer Kalk ein Handelsprodukt, das häufig an Stelle von schwefliger Säure gebraucht wird, z. B. in der Bierbrauerei zum Schwefeln der Fässer, neuerdings in grosser Menge zur Darstellung von Holzzellstoff, wobei Holz mit einer solchen Lösung unter Druck digerirt wird.

Calciumsulfat, schwefelsaures Calcium, $CaSO_4$. Dieser Körper wird als Mineral Anhydrit oder Karstenit genannt. Es findet sich selten gut krystallisirt (rhombisch), meist derb und stengelig zusammen mit Gyps und Steinsalz in den Lagern der Salzgebirge. Sein Vol.-Gew. ist 2·964. Durch vorsichtiges Schmelzen von Calciumsulfat hat MITSCHERLICH (41) Anhydrit in Krystallaggregaten erhalten, MANROSS (42) orthorhombische Prismen durch Schmelzen eines Gemenges von Kaliumsulfat und Chlorcalcium und Auswaschen der erkalteten Schmelze. HOPPE-SEYLER hat nachgewiesen (43), dass beim Erhitzen von Gyps mit einer gesättigten Kochsalzlösung im geschlossenen Rohre auf 140° sich Anhydrit bildet. Dies kann zur Erklärung des Zusammenvorkommens von Anhydrit und Kochsalz beitragen. Nach STRUVE erhält man Anhydrit beim Verdampfen einer Lösung von Calciumsulfat in Schwefelsäurehydrat (44).

Das gewässerte Calciumsulfat, $CaSO_4 + 2H_2O$, ist als Gyps und Alabaster weit verbreitet, krystallisirt monoklinoedrisch. Der Habitus der Krystalle ist sehr verschieden, häufig tafelförmig, und oft kommen dieselben als Zwillinge (Schwalbenschwänze) vor. Der Gyps findet sich auch derb, grob- und feinkörnig (Alabaster), faserig krystallinisch (Fasergyps), in schuppigen Aggregaten (Schaumgyps) und erdig. Eine durchsichtige, in dünne Blättchen spaltbare Varietät wird Marienglas oder Fraueneis genannt. Seine Härte ist 1·5—2; sein Vol.-Gew. 2·2—2·4; er kommt farblos, weiss, röthlich, gelb, braun, grau vor.

Der reine Gyps ist farblos, vom Vol.-Gew. = 2·31. Er enthält 20·9 % Krystallwasser. Dieses Wasser verliert der Gyps schon bei 80°, wenn er in einem Luftstrom erhitzt wird, bei 115° im geschlossenen Gefässe. Der entwässerte Gyps nimmt in Berührung mit Wasser die beiden Moleküle mit grosser Leichtigkeit unter Temperaturerhöhung wieder auf, wobei er krystallinisch wird und sein Volumen vergrössert. Deshalb eignet er sich gut zum Giessen in Formen, deren Vertiefungen er vollständig ausfüllt. Nach kurzer Zeit wird die Masse fest. Wenn beim Gypsbrennen die Temperatur 160° erreicht wurde, so nimmt der gebrannte Gyps das Wasser nur sehr langsam auf, und in dunkler Rothgluth, nach SCHOTT (45) über 300°, wird er todtgebrannt. Solcher Gyps ist indessen nicht ganz indifferent gegen Wasser; wegen seiner grösseren Dichtigkeit verbindet er sich nur weit langsamer damit. Gegen 500° geht der Gyps in eine hydraulische Modification über, die das Wasser nur in geringer Menge und sehr langsam bindet; das Erhärtungsprodukt hat aber grössere Dichtigkeit als gewöhnlicher Gypsguss und ist alabasterartig durchscheinend und etwas glänzend.

Das Calciumsulfat ist etwas löslich in Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei

0° 0·190 Thle. $CaSO_4$, bei 20° 0·206, bei 40° 0·214, bei 60° 0·208, bei 80° 0·195, bei 100° 0·174 (MARIGNAC) (46). Leichter löst es sich in gewissen Salzlösungen wie in Ammoniaksalzen und Kochsalzlösung, besonders leicht in einer Natriumthiosulfatlösung, auch in verdünnten Mineralsäuren; in Alkohol ist es unlöslich.

Der Gyps wird durch Glühen mit Kohle oder im Wasserstoffstrom leicht zu Schwefelcalcium reducirt. Auch in wässriger Lösung kann diese Reduction durch organische Stoffe erfolgen und zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff Anlass geben.

Die Anwendungen des Gypses sind mannigfach und wichtig. In grossen Mengen wird der ungebrannte Gyps als Düngemittel gebraucht. Seine Wirkung beruht wohl wesentlich darauf, dass er sich mit dem durch Zersetzung organischer Stoffe im Boden entstehenden kohlensauren Ammoniak umsetzt und diese flüchtige Verbindung in das nicht flüchtige schwefelsaure Ammoniak umwandelt, welches somit dem Boden erhalten bleibt. Aus demselben Grunde ist es vortheilhaft, Düngerhaufen und den Boden von Ställen mit Gyps zu bestreuen.

Natürlicher Alabaster wird zu Bildhauerarbeiten, Schnitzereien benützt.

Künstlich gefällter oder fein gemahlener, natürlicher Gyps wird unter dem Namen »*Pearl hardening*« oder »*Annalin*« von den Papierfabrikanten als Füllstoff billiger Papiere benützt.

Die ausgedehnteste Anwendung erfährt der gebrannte Gyps als Material zur Verfertigung von Abgüssen. Dieser Gebrauch ist sehr alt. PLINIUS sagt, Lib. XXXVI. § 59*) »der Gyps ist ein geschätztes Material zu weissem Tünchwerk, kleinen Figuren für Häuser und zu Kränzen«, und Lib. XXXV. § 44 berichtet er, dass LYSISTRATUS von Sicyon der erste war, welcher die Form eines menschlichen Gesichtes in Gyps abnahm, und dass diese Kunst älter sei als der Erzguss.

Um Abgüsse von Büsten, Medaillen u. dgl. zu machen, rührt man den nicht zu stark gebrannten Gyps mit Wasser zu einem Brei und giesst in eine geölte Gypsform oder in eine Leim- oder Kautschukform. Solcher Gypsbrei wird auch in der Chirurgie als »Gypsverband« benützt. Durch kurzes Eintauchen der Gypsgüsse in geschmolzene Stearinsäure oder Paraffin oder durch Bepinseln derselben mit einer Auflösung von Paraffin in Petroleumäther oder dgl. kann man die Masse abwaschbar machen. Um die Härte der Gypsgüsse zu erhöhen, sind verschiedene Verfahren angegeben. Nach KNAUER und KNOP (47) versetzt man geronnene Milch mit Kalilauge, bis alles Caseïn gelöst ist. Diese Flüssigkeit versetzt man noch mit $\frac{1}{4}$ Vol. Wasserglaslösung und trägt sie dann auf den Gyps. Nach dem Trocknen wird dies wiederholt und schliesslich wird mit Kalkwasser gewaschen. Auf diese Weise ist z. B. das Gypsstandbild des Wilhelm Tell in Altdorf gegen die Einwirkung der Luft geschützt worden.

REISSIG empfiehlt das Bepinseln der Gypsgüsse mit Barytwasser. Es bildet sich dann Bariumsulfat und Kalk, welcher allmählich in Calciumcarbonat übergeht. Auch Bestreichen mit Wasserglaslösung wird empfohlen. Zur Dichtung der Poren werden die Gypsgegenstände nach mehrtägigem Trocknen mit einer heissen, wässrigen oder alkoholischen Seifelösung behandelt. Da durch den Baryt aus vorhandenen Eisenverbindungen Eisenhydroxyd gefällt wird, welches gelbe Flecken verursacht, so verfährt v. DECHEND (49) so, dass er die Gypsgüsse zunächst durch Tränken mit einer warmen Boraxlösung härtet, dann einen Anstrich von warmer Chlorbariumlösung giebt und schliesslich von heisser Seifenlösung;

*) In WITTSTEIN's Uebersetzung (Leipzig 1882), VI. Band, pag. 227 u. 159.

der Ueberschuss von Seife wird abgewaschen. Rationeller erscheint das Verfahren von FILSINGER (50) der auf einander folgenden Tränkung mit Barytwasser und Borsäurelösung.

Der Gyps wird gehärtet, wenn man denselben nach dem Brennen mit Alaunlösung tränkt, trocknet, wiederum brennt und ihn dann mit Alaunlösung statt mit Wasser anmacht (KEENE's Cement). Aehnlich wirkt Borax. Der »Parian-Cement« besteht aus 1 Thl. calcinirtem Borax und 44—45 Thln. Gyps. Das Härten von Gyps mittelst Wasserglaslösung ist nur schwierig ausführbar, da der Gyps beim Anmachen mit Wasserglas gleich in's Stocken kommt und aus den Gypsgüssen Alkalisulfat auswittert. Ein gutes Härtemittel ist Kieselfluorwasserstoffsäure.

Stuck ist eine in der Baukunst vielfach gebrauchte, den Marmor imitirende Mörtelcomposition aus Gyps, Kalk, Sand, Ziegelmehl, Farbstoffen, Marmorstaub u. dgl., mit Leimwasser angemacht, in welcher der Gyps der vorherrschende Bestandtheil ist. Der Stuck nimmt eine schöne Politur an.

Eine ähnliche Masse, Scaliogla, ist ein Gemisch von feinem gebrannten Gyps, rohem Gypsspath und Leimwasser. Die unter dem Namen Tripolith neuerdings im Handel vorkommende Masse ist ein Gemenge von etwa 75 % Gyps mit Thon, Sand, kohlensaurem Kalk und Coks (12 %); es hat keine Vorzüge vor gewöhnlichem Gyps.

Das Brennen des Gypssteins im Grossen gleicht im Allgemeinen dem Kalkbrennen; nur muss die Temperatur eine viel niedrigere sein, und wegen der leichten Reducirbarkeit des Calciumsulfats darf das Brennmaterial nicht mit dem Gyps in Berührung kommen. Man erhitzt das Rohmaterial wohl in eisernen Kesseln oder in Cylindern oder backofenähnlichen Oefen. In dem RAMDOHR'schen Ofen wird der Gyps in stehenden, eisernen Retorten gebrannt, deren oberer Theil von der Flamme einer Rostfeuerung umspielt wird, während der untere Theil aus dem Ofen herausragt, so dass hier der gebrannte Gyps sich abkühlen kann. Auch der HOFFMANN'sche Ringofen kann zum Gypsbrennen benutzt werden. Neuerdings sind mehrfach Gypsbrennöfen patentirt worden.

Das Calciumsulfat bildet mit einigen andern Sulfaten Doppelsalze.

Calcium-Ammoniumsulfat, $CaSO_4$, $(NH_4)_2SO_4 + H_2O$, kommt in den Borsäure-Lagunen Toskanas vor (O. POPP) (51). Concentrirte Ammoniumsulfatlösung löst Gyps; bei bestimmter Concentration scheidet sich das Doppelsulfat aus [H. ROSE (52), FASSBENDER (53)]. Die übrigen Doppelsulfate siehe bei den betreffenden Metallen.

Calciumthiosulfat, thioschwefelsaures (auch unterschwefligsaures genannt) Calcium. Nach dem Vermischen heisser, concentrirter Lösungen von Chlorcalcium und Natriumthiosulfat und Verdampfen unterhalb 50° krystallisirt erst Chlornatrium, dann beim Erkalten Calciumthiosulfat (KESSLER) (54). Es wird auch durch Erhitzen von Calciumsulfit und Schwefel mit Wasser erhalten oder durch Kochen von Kalkmilch und Schwefel und Durchleiten von Schwefligsäuregas bis zur Entfärbung (HERSCHELL) (55). Es bildet sich auch bei Oxydation von Schwefelcalcium an der Luft, z. B. aus dem Rückstande der Sodafabriken. Das Salz bildet wasserhelle, grosse, sechsseitige Säulen des triklinischen Systems von der Zusammensetzung $CaS_2O_3 + 6H_2O$. Die Krystalle verwittern an der Luft bei 40°, 1 Thl. Salz löst sich in 1 Thl. Wasser von 3° (HERSCHELL). Beim Erhitzen der conc. Lösung über 60° bildet sich unter Schwefelausscheidung Calciumsulfit. Es dient zur Darstellung von Antimonzinnober (vergl. pag. 9), auch als Heilmittel gegen Hautkrankheiten und innerlich gegen Lungenphthisis.

Calciumdithionat, unterschwefelsaures Calcium, $CaS_2O_6 + 4H_2O$, wie das Bariumsalz zu erhalten. Luftbeständige, rhomboedrische Krystalle, welche in festem Zustande die Ebene des polarisirten Lichtes ablenken (PAPE) (56). Vol.-Gew. 2·18 (TOPSÖE) (57). Die

Krystalle verwittern bei 78°; löslich in 2·46 Thln. Wasser von 19°, unlöslich in Alkohol (HEEREN) (58).

Calciumselenit, selenigsaures Calcium, $CaSeO_3$, wenig lösliches, krystallinisches Salz, wird beim Fällen von Chlorcalcium mit selenigsaurem Natrium in kleinen Prismen erhalten, welche die Zusammensetzung $3CaSeO_3 + 4H_2O$ haben (NILSON) (59). Aus der Lösung von 1 Mol. CaO in 2 Mol. seleniger Säure scheiden sich beim Verdunsten schöne, monoklinische Säulen, $CaSeO_3$, $H_2SeO_3 + H_2O$, ab, bei höherer Temperatur sechsseitige Tafeln von der Zusammensetzung $2CaO$, H_2O, $4SeO_2$ (NILSON).

Calciumselenat, selensaures Calcium, $CaSeO_4 + 2H_2O$, isomorph mit Gyps, dem es überhaupt völlig gleicht. Die Löslichkeit in Wasser ist dieselbe. Das gebrannte Selenat bindet Wasser gerade wie gebrannter Gyps (v. HAUER).

Calciumtellurit, tellurigsaures Calcium. Man kennt ein neutrales Salz $CaTeO_3$, ein Bitellurit $CaTe_2O_5$ und ein Tetratellurit $CaTe_4O_9$. Das erste ist unlöslich, schmilzt noch nicht bei Silberschmelzhitze, das zweite schmilzt bei Weissgluth und bildet beim Erstarren perlmutterglänzende Schuppen; das dritte ist noch leichter schmelzbar.

Calciumtellurat, tellursaures Calcium, $CaTeO_4$, weisse, in siedendem Wasser lösliche Flocken.

Calciumorthophosphate. — 1. Tricalciumorthophosphat, neutrales phosphorsaures Calcium, $Ca_3(PO_4)_2$. Dieses Phosphat bildet den wesentlichen Bestandtheil der Knochen (etwa 80%). Nach AEBY (60) enthalten die Knochen eine Verbindung von Tricalciumphosphat und Calciumcarbonat, $3Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, neben beigemischtem Calciumcarbonat. Das Calciumphosphat findet sich auch in den weichen und flüssigen Theilen des Thierkörpers, sowie in den Pflanzen. Es kommt ziemlich häufig und bisweilen in grosser Menge im Mineralreich vor. Die Koprolithen, Knochen und Excrèmente fossiler Thiere, enthalten wesentlich dies Phosphat, daneben noch Trimagnesiumphosphat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Ferriphosphat, Fluorcalcium, Sand, organische Stoffe (Harnsäure). Mit Chlorcalcium und Fluorcalcium verbunden bildet es den Apatit, $3Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(Cl, Fl)_2$, ein hexagonal krystallisirendes Mineral von der Härte 5 und dem Vol.-Gew. 3·2—3·5. Der Apatit ist auch künstlich dargestellt worden. MANROSS (42) hat ihn durch Glühen von Natriumphosphat mit einem Ueberschuss von Chlor- und Fluorcalcium erhalten, FORCHHAMMER (61) durch Schmelzen von Tricalciumphosphat mit Chlornatrium, H. STE. CLAIRE-DEVILLE und CARON (62) durch Glühen von Tricalciumphosphat mit $\frac{1}{12}$ Fluorcalcium und einem Ueberschuss von Chlorcalcium, DEBRAY (63) durch Erhitzen von Bicalciumphosphat, $CaHPO_4$, mit einer Chlorcalciumlösung auf 250°. Grosse Lager von Phosphorit, einem dem Apatit ähnlichen Minerale, finden sich in Spanien in der Provinz Estremadura, in Deutschland namentlich im Lahnthale. Diese Phosphate werden in Monocalciumphosphat umgewandelt und bilden dann ein werthvolles Düngmittel.

Man erhält das Tricalciumphosphat durch Fällen einer mit Ammoniak versetzten Chlorcalciumlösung mit gewöhnlichem Natriumphosphat, Na_2HPO_4, als weissen, gelatinösen Niederschlag. Aus der essigsauren Lösung desselben kann das Phosphat krystallisirt erhalten werden. Durch Lösen von Knochenasche in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erhält man das Phosphat verunreinigt mit Ammonium-Magnesiumphosphat, Fluorcalcium u. s. w.

Das Tricalciumphosphat ist nahezu unlöslich in Wasser. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen, besonders Salmiak (WÖHLER) (64), erhöht die Löslichkeit, ebenso die von Chlornatrium oder Natriumnitrat (LIEBIG) (65). Citronensaures Ammoniak, in Lösung von 1·09 Vol.-Gew., löst bei 30—35° den gefällten phos-

phorsauren Kalk völlig, nicht aber den Phosphorit. Auch Wasser, welches Stärkemehl, Thierleim oder andere organische Stoffe enthält, wirkt lösend [VAUQUELIN (66), WÖHLER (67)]. Säuren lösen das Phosphat leicht, indem sie ihm Kalk entziehen, selbst kohlensäurehaltiges Wasser, welcher Umstand für die Assimilation des Phosphats durch die Pflanzen wichtig ist. Nach LIEBIG löst 1 Liter mit Kohlensäure gesättigtes Wasser bei 5—10° 0·527—0·60 Grm., und wenn es noch 1 § Salmiak enthält, 0·739 Grm. Phosphat.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure entsteht neben Gyps Monocalciumphosphat: $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4$. Wenn aber noch neutrales Salz zugegen ist, so entsteht durch Einwirkung desselben auf das Monocalciumsalz (zweifach saure Salz) auch das einfach saure Calciumphosphat: $CaH_4(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4CaHPO_4$.

Nach KOLB entsteht, wenn 2 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Tricalciumphosphat einwirken, zunächst Gyps und freie Phosphorsäure, welche erst allmählich das einfach saure Salz bildet (68).

Das phosphorsaure Calcium ist in wässriger schwefliger Säure löslich. Beim Erhitzen der gesättigten Lösung scheidet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure ein Niederschlag von der Zusammensetzung $CaH_2(PO_4)_2$, $CaSO_3 + H_2O$ ab (GERLAND) (69).

2. Bicalciumphosphat, einfach saures phosphorsaures Calcium, $CaHPO_4$ oder $Ca_2H_2(PO_4)_2$, wird aus einer Chlorcalciumlösung durch Natriumphosphat, Na_2HPO_4, gefällt. Weisser, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Körper. Wenn man Chlorcalcium zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Natriumphosphat giebt, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag $CaHPO_4 + 2H_2O$, der sich im Gegensatz zu dem wasserfreien Salz in Essigsäure nur schwierig löst. Das Salz mit 2 Mol. Wasser kommt im Holze der *Tectonia grandis* und im Belugenstein, einer Concretion aus dem Störe, vor (WÖHLER) (70). In Säuren, selbst in kohlensäurehaltigem Wasser, ist das Bicalciumphosphat löslich. Auch die Gegenwart von Salzen, besonders Salmiak, erhöht die Löslichkeit in Wasser. Beim Glühen geht dies Salz in Calciumpyrophosphat über.

3. Monocalciumphosphat, zweifach saures phosphorsaures Calcium, $CaH_4(PO_4)_2$. Wenn man eines der vorhergehenden Phosphate in der erforderlichen Menge Phosphorsäure oder einer andern Säure löst, so erhält man beim Verdunsten rhombische Tafeln dieses Salzes, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Beim Erhitzen der concentrirten wässrigen Lösung scheidet sich das einfach saure Salz aus. Beim Erhitzen des Salzes geht bei 100° das Krystallwasser fort, dann entsteht ein Gemenge von pyrophosphorsaurem Calcium und Metaphosphorsäure.

Das Monocalciumphosphat ist ein technisch sehr wichtiges Salz. Es dient zur Darstellung von Phosphor und von künstlichem Dünger. Man wandelt die Phosphate der Knochen, des Guanos und der natürlichen Phosphorite durch Behandlung mit Schwefelsäure in das zweifach saure Calciumphosphat um. Dabei entsteht natürlich eine der angewendeten Menge Schwefelsäure entsprechende Menge Gyps. Diese Gemenge führen im Handel den Namen Superphosphat. Näheres darüber in dem Art. Dünger.

Calciumpyrophosphat, $Ca_2P_2O_7$, durch Fällen von Chlorcalcium mit pyrophosphorsaurem Natrium zu erhalten. Amorpher, weisser Niederschlag $Ca_2P_2O_7 + 4H_2O$. Aus der Lösung in Essigsäure wird das Salz in Krystallkrusten erhalten (BAER) (71). Beim Glühen gehen $4H_2O$

fort. Es wird durch Wasser bei 280° in freie Phosphorsäure und orthophosphorsauren Kalk zersetzt (REYNOSO) (72).

Calciummetaphosphat, $Ca(PO_3)_2$, wird durch Lösen von Calciumcarbonat in Phosphorsäure, Abdampfen und Erhitzen auf über 300° erhalten (MADDRELL) (73). — Dimetaphosphorsaures Calcium, $CaP_2O_6 + 2H_2O$, entsteht durch Fällen von Chlorcalcium mit dimetaphosphorsaurem Natrium (FLEITMANN) (74); auf analoge Weise tetraphosphorsaures Calcium, $Ca_3P_4O_{13}$ oder $CaOCa_2(PO_3)_4$, weisses, unschmelzbares Krystallpulver (FLEITMANN und HENNEBERG) (75); ferner hexaphosphorsaures Calcium, ein voluminöser, bald dicklich werdender Niederschlag (H. ROSE) (76).

Calciumhypophosphat, unterphosphorsaures Calcium, $CaPO_3$ oder $Ca_2P_2O_6$, wird aus Calciumsalzlösungen durch unterphosphorsaures Natrium als sehr schwer löslicher, amorpher Niederschlag gefällt (SELZER) (77).

Calciumphosphit, phosphorigsaures Calcium, $CaHPO_3$. Fällt allmählich nach dem Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und phosphorigsaurem Ammoniak. Das lufttrockene Salz enthält $2H_2O$. Beim Glühen entwickelt sich Wasserstoff, und es hinterbleibt pyrophosphorsaures Calcium, welches durch etwas Phosphor braun gefärbt ist (H. ROSE) (78), (RAMMELSBERG) (79).

Calciumhypophosphit, unterphosphorigsaures Calcium, $Ca(PH_2O_2)_2$. Darstellung durch Kochen von Kalkmilch mit Phosphor, bis dieser unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas verschwunden ist. Man befreit die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Kalk und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation (H. ROSE) (80). Man kann auch Phosphorkalk mit Wasser zersetzen und die Lösung wie vorhin verarbeiten. Das Salz krystallisirt in farblosen, monoklinischen Blättchen von Glasglanz. Beim Glühen entwickelt sich entzündliches Phosphorwasserstoffgas; im Rückstand ist Kalk, Phosphorsäure und Phosphor. Auch Wasser und Wasserstoff ist bei der Zersetzung gefunden worden, so dass dieselbe nach der Gleichung $7Ca(PH_2O_2)_2 = Ca(PO_3)_2 + 3Ca_2P_2O_7 + 6PH_3 + 8H + H_2O$ stattzufinden scheint (MICHAELIS) (81). Das Salz löst sich in 6 Thln. Wasser. Kalkhypophosphit-Syrup wird innerlich gegen Lungenschwindsucht empfohlen.

Calciumarseniat, arsensaures Calcium. Das neutrale Salz, $Ca_3(AsO_4)_2$, wird als in Wasser unlöslicher, in Säuren löslicher, weisser Niederschlag erhalten.

Das saure Arseniat, $CaHAsO_4$ oder $Ca_2H_2(AsO_4)_2$, wird durch Fällung einer Chlorcalciumlösung mit Binatriumarseniatlösung als weisser Niederschlag erhalten. Dies Salz ist, 5 Mol. Krystallwasser enthaltend, das als Pharmakolith bekannte Mineral, vom Vol.-Gew. 2·6, welches besonders im Harz vorkommt, meist durch Kobalt röthlich gefärbt. Als Haidingerit ist ein Mineral, $Ca_2H_2(AsO_4)_2$, H_2O, bekannt.

Das zweifachsaure Arseniat, $CaH_4(AsO_4)_2$, ist löslich und krystallisirbar.

Calciumarsenit, $Ca_3(AsO_3)_2$, wird aus Chlorcalciumlösung durch eine Lösung von arseniger Säure in Ammoniakflüssigkeit gefällt (SIMON) (82). Die Zusammensetzung der in Kalkwasser mittelst arseniger Säure hervorgebrachten Niederschläge ist nicht festgestellt.

Calciumantimoniat, $Ca(SbO_3)_2$, krystallinischer, durch Wechselzersetzung erhaltener Niederschlag. Beim Fällen in der Wärme ist der Niederschlag flockig und hat die Formel $Ca(SbO_3)_2 + 5H_2O$ (HEFFTER) (83).

Calciumcarbonat, $CaCO_3$, gehört zu den verbreitetsten Mineralien. Dasselbe kommt unter den verschiedensten Formen vor, die meist alle besonders benannt sind. Es ist dimorph. Der Kalkspath oder Calcit krystallisirt in sehr zahlreichen, meist hemiedrischen Formen des hexagonalen Systems. In der Grundform, einem stumpfen Rhomboeder, und ganz rein und durchsichtig kommt der Kalkspath in Island vor. Diese Varietät hat den Namen isländischer Doppelspath, weil sie die Doppelbrechung des Lichtstrahls besonders gut zu beobachten gestattet. Das Vol.-Gew. des Kalkspaths ist 2·723, seine Härte = 3. Die dimorphe Modification, der Arragonit, krystallisirt im rhombischen System; sein Vol.-Gew. ist 2·95, Härte = 3·5. Der Marmor ist körnig krystallinisches

Calciumcarbonat, häufig gefärbt durch Metalloxyde und kohlehaltige Stoffe. Als Kalkstein bezeichnet man die einen grossen Theil der sedimentären Gesteine ausmachenden Ablagerungen von kohlensaurem Kalk. Der Muschelkalk besteht fast ganz aus Versteinerungen einer vorweltlichen Fauna. Der Kalkstein ist selten rein; Eisen- und Magnesiumcarbonat, sowie Thon sind in der Regel vorhanden. Ist die Menge Thon erheblich, so geht der Kalkstein in Mergel über, in Gesteine, welche nach dem Brennen hydraulische Kalke liefern (s. pag. 431).

Kreide ist ein erdiges Calciumcarbonat, wesentlich aus den Schalen mikroskopischer Polypen bestehend. Kalktuff, ein sehr poröser Kalkstein, Kalksinter, Sprudelstein, Tropfstein, Oolithenkalk sind Kalkarten, die sich aus kohlensäurehaltigem Wasser abgeschieden haben. Ein jedes irdische Wasser, besonders Quellwasser, welches aus Kalkboden kommt, enthält Calciumcarbonat, welches darin in Folge der Gegenwart von Kohlensäure gelöst ist.

Ferner findet das Calciumcarbonat sich im Thierreich. Es bildet ungefähr $\frac{1}{10}$ des Knochengerüstes der Wirbelthiere und ist der Hauptbestandtheil der Eier- und Muschelschalen. Im Pflanzenreiche bildet es oft Concretionen im Blättergewebe, z. B. in der Oberhaut der Cacteen, in den Blättern des Feigenbaums u. s. w. Jede Pflanzenasche enthält kohlensauren Kalk.

Aus der Lösung eines Kalksalzes wird durch kohlensaure Alkalien, aus Kalkwasser durch Kohlensäure Calciumcarbonat als weisses Pulver gefällt. Die Bildungswärme ($CaO + CO_2$) ist $= 42490$ Cal.

Das Volumgewicht des gefällten amorphen Calciumcarbonats ist 2·716. Der durch wenig Kohlensäure in kaltem Kalkwasser entstehende Niederschlag verwandelt sich bald in Kalkspathrhomboëder, der in heissem Kalkwasser entstehende in Arragonitkrystalle (G. Rose) (84). Aus einer Lösung von kohlensaurem Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser scheiden sich bei hoher Temperatur (über 90°) Arragonitkrystalle, bei niedriger Rhomboëder aus (G. Rose).

In der Glühhitze zerfällt das Calciumcarbonat in Kalk und Kohlensäure. Wird dabei aber die Kohlensäure zurückgehalten, so erreicht die Zersetzung eine Grenze, welche von der Glühtemperatur und dem Druck der vorhandenen Kohlensäure abhängig ist. Bei 860° tritt diese Grenze bei 85 Millim. Druck, bei 1040° erst bei 520 Millim. Druck der Kohlensäure ein. Wenn die Kohlensäure nicht entweichen kann, so schmilzt das Calciumcarbonat in hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten körnig krystallinisch, so dass die Masse von carrarischem Marmor nicht zu unterscheiden ist. Diese schon 1805 von James Hall (85) beobachtete Thatsache ist von G. Rose und Siemens (86) bestätigt worden.

Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering. 1 Th. bedarf 16600 Thle. kaltes, 8860 Thle. siedendes Wasser zur Lösung. Durch Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Ammoniak wird die Löslichkeit noch verringert; es sind dann 65000 Thle. erforderlich (Fresenius). Bei anhaltendem Kochen einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kalk bleiben im Liter 34 Milligrm. gelöst (Hofmann) (87). In wässrigen Ammoniaksalzen, besonders Salmiak, löst sich das Calciumcarbonat leicht (A. Vogel) (88). Kohlensäurehaltiges Wasser löst den kohlensauren Kalk viel leichter als reines Wasser. Man kann in der Lösung das Vorhandensein von doppeltkohlensaurem Kalk annehmen. Beim Kochen der Lösung scheidet sich unter Kohlensäure-Entwicklung kohlensaurer Kalk aus. Mit Kohlensäure gesättigtes Wasser kann unter gewöhnlichem Druck im Liter bei 0° 0·7 Grm., bei 10° 0·88 Grm. kohlensauren Kalk lösen. In den natürlichen Wässern wird die Kohlensäure ursprünglich unter einem höhern als dem Atmosphärendruck ge-

halten. Wenn nun solche Wässer an die Erdoberfläche kommen, so entweicht ein Theil Kohlensäure und die entsprechende Menge kohlensaurer Kalk scheidet sich aus. Dies ist die Ursache davon, dass manche Quellen Sinter und Sprudelstein absetzen, sowie von der Bildung der Stalaktiten und Stalagmiten.

Das Calciumcarbonat erfährt eine ausgedehnte Anwendung. Der isländische Doppelspath wird in optischen Instrumenten, besonders Polarisationsapparaten (da die gebrochenen Lichtstrahlen polarisirt sind) angewendet. Die Verwendung des Marmors*) und Kalksteins in der Baukunst und Sculptur ist allgemein bekannt. Der aus dem Kalkstein dargestellte gebrannte Kalk wird in der chemischen Industrie in der grossen Mehrzahl der Fälle angewendet, wenn man eine alkalische Substanz nöthig hat. Der dichte Kalkstein von Solenhofen und Pappenheim ist der lithographische Stein. Die Kreide findet vielfache Anwendung in der Industrie und zu häuslichen Zwecken.

Gewässertes Calciumcarbonat, $CaCO_3 + 5H_2O$. Dieses Salz scheidet sich aus einer Zuckerkalklösung, wenn ein galvanischer Strom hindurchgeleitet wird, an der positiven Electrode ab (BECQUEREL) (89); bildet sich auch beim Einleiten von Kohlensäure in Kalkwasser oder in Zuckerkalk oder durch Doppelzersetzung bei 0 bis 2° (PELOUZE) (90). Das Volumgewicht dieser in spitzen Rhomboedern krystallisirenden Verbindung ist 1·78. Bei 30° zersetzt es sich in Wasser und gewöhnliches Carbonat.

Barium-Calciumcarbonat, $BaCO_3$, $CaCO_3$. Dieses Doppelsalz kommt als Barytocalcit in monoklinischen, als Alstonit oder Bromlit in rhombischen Formen in der Natur vor. Es ist künstlich nicht dargestellt worden. Wasser, welches doppeltkohlensauren Kalk enthält, wird durch Barytwasser und Erwärmen getrübt, indem sich ein aus Bariumcarbonat und Calciumcarbonat bestehender Niederschlag abscheidet (KNAPP) (91).

Calciumsilicate. Die Mineralien, welche ein Calciumsilicat enthalten, sind ausserordentlich zahlreich. Der Wollastonit besteht aus normalem Calciumsilicat allein, $CaSiO_3$, krystallisirt tesseral mit geneigtflächiger Hemiedrie. Die Gruppe der Zeolithe wird von wasserhaltigen Thonerde-Kalksilicaten gebildet; Apophyllit hat die Zusammensetzung $4(H_2CaSi_2O_6, H_2O) + KF$, Diopsid $Ca(Mg)SiO_3$ u. s. w. Das Calciumsilicat ist insofern von grosser Wichtigkeit, als es einen Hauptbestandtheil des Glases ausmacht.

Wenn eine Chlorcalciumlösung mit Wasserglaslösung versetzt wird, so bildet sich ein weisser, gelatinöser Niederschlag von Calciumsilicat, welcher in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich ist. Nach dem Trocknen an der Luft enthält er noch sehr viel Wasser. Kohlensäure zersetzt ihn allmählich, auch Wasser bei sehr lang dauernder Berührung. Auch nach dem Glühen wird er von Salzsäure zersetzt, die je nach der stattgehabten Glühtemperatur entweder gelatinöse oder harte Kieselsäure zurücklässt. Nach HELDT hat das durch Fällen von Chlorcalcium mit Kaliumsilicat, (K_2O, $3SiO_2$), gefällte Calciumsilicat nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $CaO \cdot 3SiO_2 + H_2O$ (92). Der gelatinöse Niederschlag wird allmählich krystallinisch. Calciumsilicate werden auch durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Kalk oder Calciumcarbonat erhalten.

Calciumfluosilicat, $CaFl_2$, $SiFl_4$, wird in regelmässigen, tetragonalen Prismen durch Verdampfen einer Lösung von Kalk in Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt. Wasser zersetzt es zum Theil, indem sich Fluorcalcium abscheidet. Es löst sich ohne Zersetzung in Salzsäure.

Calciumborate. Ein Borat von der Formel $CaB_4O_7 + 6H_2O$ bildet das als Borocalcit oder Hayesin bekannte Mineral, welches bei Iquique in Peru, auch in Toskana vorkommt. Das Borat kann durch Zusammenschmelzen, durch wechselseitige Zersetzung oder durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Borsäure dargestellt werden. Durch Schmelzen von Kalk mit überschüssiger Borsäure und Chlornatriumkalium erhält man Krystalle CaB_4O_7. Man gebraucht das Mineral zur Gewinnung von Borsäure, auch als Schmelzmittel.

*) Die weltberühmten Marmorbrüche von Carrara wurden schon seit der Zeit der Römer ausgebeutet. Sie sind 8 Kilom. lang; der jährliche Export beträgt 100000 Centner im Werthe von etwa 1 Mill. Mark.

Ein Calciumborosilicat von der Zusammensetzung $Ca_2Si_2O_6$, Bo_2O_3, H_2O ist der Datolith, welcher in schönen, monoklinen Krystallen vom Vol.-Gew. 2·8—3 bei Arendal in Norwegen gefunden wird.

Aehnlich zusammengesetzt ist das im rhombischen System krystallisirende Mineral Danburit, $CaSi_2O_5$, B_2O_3. Vol.-Gew. 2·95.

Calciumfluoborat, $CaBo_2Fl_8$, ein durch Wasser zersetzbares Pulver, welches sich beim Behandeln von kohlensaurem Kalk mit Borfluorwasserstoffsäure bildet.

Calciumaluminat ist ein weisser, gelatinöser Niederschlag, den man nach PELOUZE durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer Lösung von 2 Thln. Alaun erhält, die mit 10 Thln. Kalihydrat, in Alkohol gelöst, versetzt ist (93). Die Verbindung ist sehr schmelzbar und löst sich leicht in Säuren.

Analytisches Verhalten.

Die nichtleuchtende Gasflamme wird durch flüchtige Calciumverbindungen, besonders Chlorcalcium, roth gefärbt. Das an Linien reiche Spectrum dieser Flamme zeigt als besonders charakteristisch eine grüne Linie Caβ und eine orange Caα.

Reactionen der Lösungen. Kalkwasser reagirt stark alkalisch, bräunt Curcuma- und bläut Lakmuspapier.

In den Lösungen der Calciumsalze bringen bei nicht zu grosser Verdünnung Aetzalkalien einen Niederschlag hervor. Ammoniak fällt nichts aus denselben.

Die Alkalicarbonate, Natriumphosphat, -arseniat und -borat verhalten sich wie gegen Bariumverbindungen.

Bariumcarbonat fällt nur theilweise und nach langem Kochen.

Oxalsäure ruft selbst in sehr verdünnten Lösungen einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat hervor. Uebersättigen mit Ammoniak befördert das Absetzen desselben. In Salz- und Salpetersäure ist das Oxalat löslich, in Essigsäure nicht.

Verdünnte Schwefelsäure oder verdünnte Lösungen von Sulfaten erzeugen in verdünnten Kalklösungen keinen Niederschlag. Durch Zusatz von Alkohol kann indessen die ganze Menge Kalk ausgefällt werden. Alkalicarbonate, auch Ammoniumcarbonatlösung zersetzen das Calciumsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Kaliumchromat fällt nicht. Ebensowenig: Kieselfluorwasserstoffsäure, Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff.

Trennung und quantitative Bestimmung.

Man bestimmt das Calcium als Sulfat, Oxalat, Carbonat oder Oxyd. Durch Fällen mit Ammoniumcarbonat oder -oxalat trennt man den Kalk von den Alkalien, mittelst Schwefelwasserstoffs bezw. Schwefelammoniums von den schweren und Erdmetallen. Ueber die Trennung von Baryt s. pag. 150. Die Trennung vom Strontian führt man auf die Weise aus, dass man die als Carbonate gefällten Erden in verdünnter Salpetersäure löst und die Lösung zur Trockne verdampft. Beim Digeriren der Nitrate mit einer aus gleichen Theilen bestehenden Mischung von Alkohol und Aether löst sich nur das Calciumnitrat. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und der Kalk mit Schwefelsäure oder Oxalsäure gefällt. Man kann auf diese Weise das Calcium auch von dem Barium trennen.

Zur Bestimmung des Calciums als Sulfat setzt man bei der Fällung mit Schwefelsäure der zu fällenden Lösung das 1½fache Volumen starken Alkohols zu und wäscht den Niederschlag mit wasserhaltigem Alkohol aus. Vor dem Glühen muss man die Filterasche mit etwas Schwefelsäure befeuchten.

Die zweckmässigste Fällung des Calciums ist die als Oxalat. Der durch oxalsaures Ammoniak aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung gefällte Niederschlag setzt sich oft langsam ab, schneller aus einer erwärmten Lösung. Es empfiehlt sich nicht, denselben nach dem Trocknen auf gewogenem Filter zu wägen, weil der Wassergehalt nur schwierig zu entfernen ist. Man glüht besser das Oxalat im Platintiegel einige Zeit zur Weissgluth und wägt nach dem Erkalten des Tiegels im Exsiccator das Calciumoxyd. Oder man erhitzt das Oxalat nach dem Trocknen über einer kleinen Flamme zu dunkler Rothgluth bei Luftzutritt, damit etwa ausgeschiedene Kohle verbrennen kann. Da leicht etwas Kohlensäure ausgeschieden wird, so muss die Masse mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat befeuchtet und gelinde erhitzt werden.

Wenn der Kalk als Phosphat in salzsaurer Lösung vorhanden ist, so wird er entweder mit Schwefelsäure gefällt, oder man muss, um mit Oxalsäure fällen zu können, an Stelle der Salzsäure eine schwächere Säure bringen, indem man essigsaures Natrium zusetzt oder Ammoniumoxalat in hinreichendem Ueberschuss anwendet; oder man entfernt die Phosphorsäure vorher als Ferriphosphat.

Maassanalytisch kann man das Calcium bestimmen, indem man mit einem bestimmten Ueberschuss titrirter Oxalsäurelösung fällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure ansäuert und in einem aliquoten Theil desselben den Oxalsäureüberschuss durch Titriren mit Chamäleonlösung bestimmt. RUD. BIEDERMANN.

Campher.*) Allgemeines. Unter Campherarten versteht man eine Gruppe von Körpern, welche bisher ausschliesslich als Produkte des Pflanzenreiches auf-

*) 1) KEKULÉ, Ann. 110, pag. 33. 2) ARMSTRONG, Ber. 16, pag. 2260. 3) DUMAS, Ann. 6, pag. 252. 4) BLANCHET, SELL, Ann. 6, pag. 291. 5) WALTER, Ann. 28, pag. 312. 6) WALTER, Ann. 32, pag. 288. 7) KANE, Ann. 32, pag. 285. 8) BECKETT, WRIGHT, Jahresber. 1876, pag. 504. 9) LUGININ, Ann. chim. [5] 23, pag. 387. 10) KANNONIKOW, Ber. 14, pag. 1699. 11) OPPENHEIM, Ann. 120, pag. 351. 12) OPPENHEIM, Ann. 130, pag. 177. 13) MENSCHUTKIN, Russ. phys. chem. Ges. 13, pag. 569. 14) ATKINSON, YOSHIDA, Soc. 41, pag. 50. 15) MORIYA, Soc. 39, pag. 77. 16) BECKETT, WRIGTH, Bull. 26, pag. 86. 17) MONTGOLFIER, Bull. 31, pag. 530. 18) PELOUZE, Ann. 40, pag. 326. 19) GERHARD, Ann. 45, pag. 43. 20) BRUYLANTS, Ber. 11, pag. 455. 21) BERTHELOT, Ann. 115, pag. 245. 22) BAUBIGNY, Zeitschr. 1867, pag. 71, 23) BAUBIGNY, Z. 1868, pag. 298. 24) KACHLER, Ann. 197, pag. 99. 25) MONTGOLFIER, Ann. chim. [5] 14, pag. 38. 26) MONTGOLFIER, Ber. 10, pag. 729. 27) G. ARTH, Compt. rend. 97, pag. 323. 28) L. JACKSON u. MENKE, Am. chem. jour. 5, pag. 270. 29) KACHLER, SPITZER, Monatshefte 2, pag. 235. 30) BERTHELOT, Ann. 112, pag. 366. 31) KACHLER, SPITZER, Ann. 200, pag. 342. 32) KACHLER, SPITZER, Monatshefte 1, pag. 588. 33) RIBAN, Ann. chim. [5] 6, pag. 382. 34) HALLER, Compt. rend. 94, pag. 869. 35) G. ARTH, Compt. rend. 94, pag. 872. 36) KACHLER, Ann. 164, pag. 78. 37) OPPENHEIM, PFAFF, Ber. 7, pag. 626. 38) HANBURY, FLÜCKIGER, Jahresber. 1874, pag. 537. 39) JEANJEAN, Ann. 201, pag. 95. 40) PERROT, Ann. 105, pag. 67. 41) ARMSTRONG, TILDEN, Ber. 13, pag. 1755. 42) BENTHAM, Flora Austral. 3 [1866], pag. 142. 43) SCHMIDL, Jahresber. 1860, pag. 480. 44) BLANCHET, Ann. 7, pag. 161. 45) WRIGHT, LAMBERT, Ber. 7, pag. 598. 46) KAWALIER, Wien. Acad. Ber. 9, pag. 313. 47) GROSSER, Ber. 14, pag. 2485. 48) JACOBSEN, Ann. 157, pag. 232. 49) GINTL, Jahresber. 1879, pag. 941. 50) WRIGHT, Jahresber. 1875, pag. 852. 51) VOGEL, BERZ. Jahresber. 24, pag. 479. 52) WAGNER, J. 1853, pag. 516. 53) GORUP-BESANEZ, Ann. 89, pag. 214. 54) FAUST, HOMEYER, Ber. 7, pag. 1427. 55) HIRZEL, Jahresber. 1854, pag. 592. 56) KRAUT, WAHLFORSS, Ann. 128, pag. 294. 57) VÖLCKEL, Ann. 87, pag. 315. 58) HERZOG, Jahresber. 1858, pag. 444. 59) PERROT, Bull. soc. chim. [2] 7, pag. 313. 60) RORETZ, Jahresber. 1875, pag. 1158. 61) DUMAS, Ann. 6, pag. 248. 62) LALLEMAND, Ann. 114, pag. 197. 63) MUIR, Soc. 37, pag. 685. 64) ROCHLEDER, Ann. 44, pag. 1. 65) FALTIN, Ann. 87, pag. 376. 66) DÖPPING, Ann. 49, pag. 350. 67) OPPENHEIM, Ber. 5, pag. 613. 68) BERTHELOT, Ann. 110, pag. 367. 69) KACHLER, Ann. 164, pag. 77.

gefunden, dagegen synthetisch aus Körpern von bekannter Constitution noch nicht dargestellt worden sind. Sie sind fest, leicht flüchtig, von starkem Geruch, meist optisch aktiv und dann häufig in mehreren physikalisch isomeren Modificationen bekannt. Die wichtigsten Campherarten enthalten 10 Atome Kohlenstoff im Molekül; kohlenstoffärmere sind bis zur Zeit noch nicht aufgefunden worden. Bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften stehen sie in nächster Beziehung zu den Terpenen (s. d.), und mit letzteren zu den aromatischen Verbindungen, besonders zum Cymol (Para-Methyl-Normalpropyl-Benzol), und erscheinen als Additionsprodukte derselben, resp. als deren Derivate. Das für die Campherarten charakteristische Sauerstoffatom enthalten sie bisweilen in der Form von Car-

---

70) LANDOLT, Ann. 189, pag. 334. 71) KEKULÉ, FLEISCHER, Ber. 6, pag. 936. 72) KACHLER, Ann. 159, pag. 283; Ber. 7, pag. 1728. 73) H. SCHULZE, Jour. f. pr. Chem. [2] 24, pag. 171. 74) BINEAU, Ann. chim. phys. [3] 34, pag. 326. 75) LANDOLPH, Jahresb. 1878, pag. 640. 76) ZEIDLER, Jahresber. 1878, pag. 645. 77) CAZENEUVE, Bull. 36, pag. 650. 78) PERKIN, Chem. Soc. J. [2] 3, pag. 92. 79) CAZENEUVE, IMBERT, Bull. 34, pag. 209. 80) KRAUT, Arch. Pharm. [2] 116, pag. 41. 81) ARMSTRONG, MILLER, Ber. 16, pag. 2259. 82) WEYL, Ber. 1, pag. 94. 83) RAYMANS, PREIS, Ber. 13, pag. 346. 84) FITTIG, KÖBRICH, YILKE, Ann. 145, pag. 129. 85) MONTGOLFIER, Ann. chim. [5] 14, pag. 87. 86) REUTER, Ber. 16, pag. 624. 87) SCHRÖTTER, Ber. 13, pag. 1621. 88) ALEXEJEW, Russ. phys. chem. Ges. 12, pag. 187. 89) FLESCH, Ber. 6, pag. 478. 90) DELALANDE, BERZ. Jahresber. 20, pag. 381. 91) CHAUTARD, Compt. rend. 44, pag. 66. 92) KACHLER, Ann. 164, pag. 90. 93) SPITZER, Ann. 196, pag. 262. 94) SPITZER, Monatshefte 1, pag. 319. 95) PFAUNDLER, Ann. 115, pag. 29. 96) KACHLER, SPITZER, Monatsh. 4, pag. 494. 97) KACHLER, Ann. 162, pag. 268. 98) NÄGELI, Ber. 16, pag. 499. 99) WHEELER, Ann. 146, pag. 73. 100) CAZENEUVE, Bull. soc. chim. 39, pag. 501. 101) CAZENEUVE, Compt. rend. 94, pag. 730. 102) KELLER, Jahresber. 1880, pag. 726. 103) R. SCHIFF, Ber. 13, pag. 1407. 104) KACHLER, SPITZER, Monatsh. 3, pag. 205. 105) R. SCHIFF, Ber. 14, pag. 1379. 106) KACHLER, SPITZER, Monatsh. 4, pag. 554. 107) ZEPHAROWICH, Monatsh. 3, pag. 231. 108) HALLER, Jahresber. 1878, pag. 643. 109) CAZENEUVE, Compt. rend. 96, pag. 589. 110) R. SCHIFF, PULITI, Ber. 16, pag. 887. 111) SCHRÖTTER, Monatsh. 2, pag. 226. 112) CHAUTARD, Jahresber. 1863, pag. 555. 113) RIBAN, Bull. 24, pag. 19. 114) KALLEN, Ber. 6, pag. 1508; Ber. 9, pag. 154. 115) WRIGHT, Ber. 6, pag. 147. 116) KACHLER, Ber. 4, pag. 36. 117) BEILSTEIN, KUPFFER, Ann. 170, pag. 290. 118) MÜLLER, Jahresber. 1853, pag. 514. 119) KANE, Ann. 32, pag. 286. 120) BUTLEROW, Jahresber. 1854, pag. 594. 121) KACHLER, SPITZER, Monatsh. 4, pag. 643. 122) KÜGLER, Ber. 16, pag. 2841. 123) KACHLER, SPITZER, Monatsh. 4, pag. 470. 124) WALTER, Ann. 48, pag. 35. 125) SCHMIDT, Ber. 10, pag. 189. 126) MONTGOLFIER, Bull. 28, pag. 414. 127) RIZZA, Ber. 16, pag. 2311. 128) KACHLER, SPITZER, Ber. 13, pag. 1412. 129) SILVA, Ber. 6, pag. 1092. 130) R. SCHIFF, PULITI, Ber. 16, pag. 887. 131) DELANDE, Ann. 38, pag. 337. 132) MALIN, Ann. 145, pag. 201. 133) KACHLER, Ann. 169, pag. 192. 134) WREDEN, Ber. 10, pag. 714. 135) WREDEN, Ann. 163, pag. 323. 136) WREDEN, Ann. 187, pag. 156. 137) BALLO, Ann. 197, pag. 322. 138) MEYER, Ber. 3, pag. 117. 139) HLASIWETZ, Ann. 145, pag. 205. 140) HJELT, Ber. 16, pag. 2621. 141) LOIR, Ann. chim. [3] 38, pag. 483. 142) MALAGUTI, Ann. chim. [2] 70, pag. 360. 143) ANSCHÜTZ, Ber. 10, pag. 1881. 144) BRODIE, Jahresber. 1863, pag. 319. 145) MOITESSIER, Ann. 120, pag. 252. 146) LAURENT, Ann. 60, pag. 326. 147) WALLACH, KAMINSKI, Ber. 14, pag. 164. 148) LAURENT, Ann. 68, pag. 35. 149) WALTER, Ann. chim. [3] 9, pag. 177. 150) ZEPHAROWICH, Jahresber. 1877, pag. 642. 151) CHAUTARD, Ann. 127, pag. 121. 152) JUNGFLEISCH, Ber. 6, pag. 680. 153) NÄGELI, Ber. 16, pag. 2981. 154) KANONNIKOW, Ber. 16, pag. 3050. 155) HJELT, Ber. 13, pag. 797. 156) KACHLER, Ann. 191, pag. 143. 157) HLASIWETZ, GRABOWSKI, Ann. 145, pag. 212. 158) SCHMIEDEBERG, MEYER, Ber. 12, pag. 2252. 159) BRANDES, KEMPER, Jahresber. 1862, pag. 270; ibid. 1864, pag. 402. 160) BOUILLON-LAGRANGE, Ann. chim. 23, pag. 153. 161) FITTIG, Ann. 112, pag. 309. 162) MOITESSIER, Jahresber. 1866, pag. 410. 163) KACHLER, SPITZER, Monatsh. 5, pag. 50. 164) KACHLER, SPITZER l. c., pag. 237.

bonyl (CO), und besitzen dann ketonartige Eigenschaften, häufiger aber in der Form von an Kohlenstoff gebundenem Hydroxyl, und zeigen dann das Verhalten von Alkoholen, indem sie Aether, Ester, Metallverbindungen etc. geben. Analog den Beziehungen zwischen Ketonen und secundären Alkoholen lassen sich die Campherarten der ersten Gruppe durch Reduction in die der zweiten überführen, während umgekehrt diese zu jenen oxydirt werden können (vergl. Japan- und Borneocampher).

Durch wasserentziehende Mittel (bes. P_2O_5) zerfallen die ketonartigen Campherarten meist glatt in Wasser und einen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, die alkoholartigen in Wasser und ein Terpen ($C_{10}H_{16}$). Die Constitution der Campherarten ist noch nicht sicher festgestellt. Für den gewöhnlichen oder Japancampher, $C_{10}H_{16}O$, ist die von KEKULÉ aufgestellte Strukturformel

C_3H_7 | CH ⟨ CH_2 CH_2 | | CH CO ⟩ =C | CH_3

(1), welche auf Grund optischer Verhältnisse vielleicht zu folgender

C_3H_7 | C ⟨ CH_2 | CH_2 | CH_2 | CO ⟩ C | CH_3

zu modificiren ist: (154) am wahrscheinlichsten; sie erklärt leicht die glatte Bildung von Cymol durch P_2O_5, die der einbasischen Campholsäure durch Alkalien, die der zweibasischen Camphersäure durch Oxydationsmittel, sowie deren Ueberführung in Isopropylbernsteinsäure durch Schmelzen mit Kali. Hiernach leiten sich für die wasserstoffreicheren Campherarten Borneol, $C_{10}H_{18}O$, und Menthol, $C_{10}H_{20}O$, folgende Formeln ab:

C_3H_7 | CH ⟨ CH_2 CH_2 | | CH CH(OH) ⟩ =C | CH_3

Borneol

C_3H_7 | CH ⟨ CH_2 CH_2 | | CH_2 CH(OH) ⟩ CH | CH_3

Menthol.

Eine von ARMSTRONG für den Japancampher aufgestellte Formel

CH_2 ⟨ CH_2 CH —— CH_2 | | | CH_3—CH C(CH_3)—CO ⟩ CH_2

(2) gründet sich zumeist darauf, dass aus demselben durch Zinkstaub kein Cymol, sondern ein Gemenge mehrerer Isomerer desselben entsteht. Der wasserstoffreichste Campher ist das wie eine gesättigte Verbindung sich verhaltende

Menthol, Pfefferminzcampher, $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19} \cdot OH$ (3, 4, 5, 6, 7).

Ist neben einem Terpen $C_{10}H_{16}$ der wesentliche Bestandtheil des Pfefferminzöles (aus *Mentha piperita),* und wird aus diesem entweder durch fractionirte Destillation oder durch Ausfrierenlassen abgeschieden. Säulen, nach Pfefferminzöl riechend; Schmp. 42°; Siedep. 212° (8). Spec. Gew. 0·890 bei 15°; linksdrehend; $(\alpha)_D = -59\cdot6°$. Wenig in Wasser, sehr leicht in conc. Salzsäure, Alkohol, Aether etc. löslich. Verbrennungswärme (9) und Molekularrefraction (10) sind die einer gesättigten Verbindung. Das Menthol besitzt alkoholische Eigenschaften, es ätherificirt sich wie ein secundärer Alkohol; Natrium löst sich zu

Mentholnatrium, $C_{10}H_{19}ONa$; durch Phosphorperchlorid (6) oder durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° (11) entsteht

Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$; flüssig. Siedep. 204°. Eigenschaften (12) (27).

Menthyl-Bromid und Jodid werden analog erhalten (12).

Menthylacetat, $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot C_2H_3O$; aus Menthol und Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Siedep. 222—224° (11).

Menthylbutyrat, $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot C_4H_7O$. Siedep. 230—240°.

Menthylurethan, $CO{NH_2 \atop OC_{10}H_{19}}$, Schmp. 165°, und

Menthylcarbonat, $CO(OC_{10}H_{19})_2$, Schmp. 105°, entstehen aus Mentholnatrium und Cyan, durch nachherige Behandlung mit Wasser (35).

Chromsäuregemisch oxydirt zu dem ketonartigen Menthon, $C_{10}H_{18}O$ (14). Siedep. 206°; spec. Gew. 0·9126 bei 0°; Constitution (154). Verhalten des Menthols gegen Salpetersäure und Brom (15), gegen Jodwasserstoffsäure (14).

Phosphorsäureanhydrid spaltet das Menthol in Wasser und Menthen, $C_{10}H_{18}$ (14); Siedep. 167·4°, spec. Gew. = 0·8226 bei 0°; rechtsdrehend (6), Bromderivate (16).

Dimenthen, $C_{20}H_{36}$, neben dem vorigen durch conc. Schwefelsäure entstehend. Siedepunkt 320°. Inaktiv (17).

Von den Campherarten der Formel $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}OH$ (allgemein $C_nH_{2n-2}O$) existiren mehrere Isomere; das wichtigste derselben ist:

Borneol, Borneocampher; Constitution s. pag. 453; findet sich im freien Zustande in den Stämmen der auf Borneo und Sumatra heimischen *Dryobalanops camphora* (18) und als Ester in kleiner Menge in verschiedenen ätherischen Oelen (19, 20); entsteht auch durch Destillation von Bernstein mit Kalihydrat (21). Kommt viel seltener nach Europa als der gewöhnliche Campher (Laurinol) und wird daher am zweckmässigsten aus diesem dargestellt, welcher durch Natrium in Borneol- und Laurinol-Natrium gespalten wird (22, 23, 24, 25):

$$2C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{15}ONa + C_{10}H_{17}ONa,$$

durch dasselbe aber in alkoholischer Lösung z. Th. zu Borneol reducirt wird (28) (163).

Die so erhaltenen Campherarten sind zwar im Uebrigen identisch und drehen auch sämmtlich nach rechts (26), jedoch in verschiedenem Grade. Das natürliche Borneol besitzt das Rotationsvermögen + 33·4°, das aus Japancampher + 44·9°, das aus Bernstein + 4·0°. Regulär, Schmp. 198°, Siedep. 212° (18). Rotirt auf Wasser und ist darin wenig löslich, leicht aber in Alkohol u. s. w. Wird von Salpetersäure erst zu gewöhnlichem Campher oxydirt und dann wie dieser weiter zersetzt.

Borneolnatrium, $C_{10}H_{17}ONa$; bildet sich direkt; sechsseitige Blättchen (29). Liefert mit Methyl- und Aethyljodid

Borneolmethyläther, $C_{10}H_{17}\cdot OCH_3$, Siedep. 194·5°, und

Borneoläthyläther, $C_{10}H_{17}OC_2H_5$. Siedep. 202° (23).

Borneoläther, $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. Siedep. 285—290° (20).

Borneolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$; aus Borneol und Salzsäure bei 100° (30) oder Phosphor-

pentachlorid (24). Schmp. 157°. Sehr leicht in Salzsäure und ein festes Camphen, $C_{10}H_{16}$, zerfallend (31). Sonstige Zersetzungsprodukte (32, 33).

Borneolbromid, $C_{10}H_{17}Br$. Schmp. 74—75° (24).

Borneolformiat, Siedep. 225—230°, Borneolacetat, Siedep. 221°, und Isovalerianat, Siedep. 255—260°, finden sich im Baldrianöl (20). Stearat (30).

Borneolurethan, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OC_{10}H_{17}}$, Schmp. 115°, und Borneolcarbonat, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_{10}H_{17}}{OC_{10}H_{17}}$, Schmp. 215°, entstehen durch Einwirkung von Cyangas und dann von Wasser auf Borneolnatrium (34),

Borneolkohlensäure, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OC_{10}H_{17}}$, als Natriumsalz aus Borneolnatrium und Kohlendioxyd bei 130° (23). Darstellung (29). Sehr zersetzlich.

Borneen, $C_{10}H_{16}$; aus P_2O_5 und Borneol (18); gehört zu den Terpenen; Siedep. 176—180° (36), 173—178° (37); isomer mit demselben ist

Borneocamphen, durch Erhitzen von Borneolchlorid mit Wasser auf 90° entstehend (24) (31), ebenfalls ein Terpen; Schmp. 51—52°, Siedep. 160—161°. Mit Salzsäure Borneolchlorid regenerirend.

Mit dem rechtsdrehenden Borneol ist isomer das ebenso viel nach links drehende sogen.

Linksborneol, Ngai- oder Blumeacampher; aus *Blumea balsamifera* in Ostasien (38). Vorkommen im Krappfuselöl (39). Entstehung aus gewöhnlichem Campher (25). Regulär. Schmp. des Linksborneols aus Krappfuselöl 35°; Siedep. 210° (40); Schmp. des aus *Blumea balsamifera* erhaltenen 204°. Giebt oxydirt linksdrehendes Laurinol.

Ein inaktives Borneol, Schmp. 198—199°, wird aus Terpentinöl gewonnen (41), ein anderes, flüssiges Isomeres ist der Hauptbestandtheil des Baldrianöles (20).

Cajuputol, $C_{10}H_{18}O$; das ätherische Oel der Myrtacee *Melaleuca Cajuputi* besteht vollkommen (44), das von *M. Leucodendron* zu $\frac{2}{3}$ aus Cajuputol. Auch im Osmitesöl enthalten (53). Dünnflüssig, spec. Gew. 0·903—0·926 bei 20°; meist (durch Spuren von Kupferverbindungen) hellgrün, rein farblos. Siedep. 175—178°. Linksdrehend; campherartig riechend. Liefert mit Phosphorsäureanhydrid

Cajuputon, $C_{10}H_{16}$; Siedep. 160—165°; spec. Gew. 0·850 bei 15°,

Isocajuputon, $C_{10}H_{16}$; Siedep. 176—178°, spec. Gew. 0·857 bei 16° und

Paracajuputon, $C_{20}H_{32}$; Siedep. 310—316° (43).

Cajuputolhydrat, $C_{10}H_{18}O\cdot 2H_2O$, entsteht aus Cajuputol durch verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, concentrirte Säure verwandelt siedendes Cajuputol in die Verbindung $(C_{10}H_{16})_2\cdot H_2O$. Durch Salzsäure entsteht der Körper $C_{10}H_{16}\cdot 2HCl$, welcher bei der Destillation die bei 160° siedende Flüssigkeit $C_{10}H_{16}\cdot HCl$ liefert (43).

Cajuputol giebt mit überschüssigem Brom ein bei 60° schmelzendes Cajuputenbromid, $C_{10}H_{16}Br_4$ (43), mit 2 Mol. Br das bei der Destillation in H_2O, 2HBr und Cymol zerfallende Dibromid $C_{10}H_{18}OBr_2$ (45), mit Jod die Verbindungen $(C_{10}H_{16}, HJ)_2$, H_2O (Schmp. 80°) und $C_{10}H_{16}$, HJ (43). P_2S_5 liefert u. a. Cymol (45).

Corianderöl, aus *Coriandrum sativum*, enthält u. a. einen bei ca. 150° siedenden Campher $C_{10}H_{18}O$ (46, 47), daneben aber auch noch Condensationsprodukte und Polymere; liefert mit P_2O_5 ein Terpen (Siedep. 178—180°) und Polyterpene. Zersetzungen und Derivate (47).

Geraniol, $C_{10}H_{18}O$; im indischen (48), deutschen und französischen (49) Geraniumöl. Flüssig, Siedep. 232—234°; spec. Gew. 0·8851 bei 15°. Inaktiv; zerfällt durch Chlorzink in Wasser und Geraniën, $C_{10}H_{16}$. Durch Einleiten von Salzsäure in Geraniol entsteht

Geraniolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$; ölig, nicht unzersetzt flüchtig; Brom-, Jod- und Schwefelkalium führen es in das Bromid, Jodid und Sulfid über.

Geranioläther, $C_{20}H_{34}O$; aus dem Chlorid und Wasser bei 200° entstehend. Siedepunkt 187—190°. Noch weniger untersuchte Isomere des Borneols sind:

Citronellol (Citronellacampher); aus *Andropogon Nardus* (50) und Galganthol aus dem Oel der Galangawurzel *(Alpina officinarum)* (51).

Das Hopfenöl enthält neben einem Terpen vom Siedep. 175° einen bei 210° siedenden Campher $C_{10}H_{18}O$ (52); auch im sogen. Rainfarrenöl (aus *Tannacetum vulgare*) findet sich ein isomerer, bei 203—205° siedender Campher (20); auch das sogen. Wurmsamenöl, *Oleum cinae*, aus *Artemisia*-Arten, vom Siedep. 173—174°, scheint im Wesentlichen ein Campher von der Formel $C_{10}H_{18}O$ zu sein. Eigenschaften und Oxydationsprodukte (54, 55, 56, 57).

Dagegen ist ein Homologes dieser Campherarten das

Angosturaöl, $C_{13}H_{24}O$; aus der echten Angosturarinde, Siedep. 260° (58), und

Der Campher aus Rosmarinöl *(Ledum palustre)*, welcher den Formeln $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{16}H_{26}O$ entspricht und bei 105° schmilzt (127).

Von den Campherarten der Formel $C_{10}H_{16}O$ (allgemein $C_nH_{2n-4}O$), welche zu den bisher besprochenen von der Formel $C_nH_{2n-2}O$ sich verhalten, wie Ketone zu Alkoholen, ist der wichtigste:

Gewöhnlicher Campher, Japancampher oder Laurinol, $C_{10}H_{16}O$ (Constitution s. pag. 453). Findet sich in allen Theilen von *Laurus camphora*, des in China, Japan, auf der Insel Formosa etc. vorkommenden Campherbaumes; wird nach einem ziemlich rohen Verfahren durch Destillation des zerkleinerten Holzes mit Wasserdampf zuerst als Rohcampher gewonnen und, meist in Europa, nochmals raffinirt (59, 60). Ist auch in verschiedenen ätherischen Oelen theils fertig gebildet (61, 62, 63), theils durch Oxydation aus solchen zu erhalten (64, 65); desgl. in kleiner Menge aus Bernstein (66), Cymol (67), Terpentinöl (68). Der auf diese Weise künstlich erhaltene Campher gleicht dem natürlichen bis auf Verschiedenheiten der optischen Aktivität, dagegen ist der durch Oxydation von Borneol dargestellte Campher auch hierin diesem völlig gleich (18, 69).

Das Laurinol krystallisirt hexagonal, besitzt einen höchst charakteristischen Geruch, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°, sublimirt aber schon stark bei gewöhnlicher Temperatur. Spec. Gew. bei 0° fast = 1. Brechungsexponent 1·4804. Rechtsdrehend (70). Rotirt, auf reines Wasser geworfen, und löst sich in etwa 1000 Thln. desselben, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w., in flüchtigen und fetten Oelen und in kalter concentrirter Schwefelsäure.

Campher verbindet sich mit einigen Säuren; beim Lösen in Salzsäure bildet sich ein Oel, wohl die salzsaure Verbindung; Jodwasserstoff-Campher, $C_{10}H_{16}O, HJ$, entsteht durch Kochen von Campher mit Jod und nachherige Destillation (71), Camphernitrat, $(C_{10}H_{16}O)_2N_2O_5$, ähnlich durch Salpetersäure (72). Mit Salpetersäure, aber nicht für sich, destillirbar; wird von Wasser zersetzt. Brom und Jod geben mit Campher in der Kälte Additionsprodukte (78). Campher absorbirt 308 Vol. Schwefligsäureanhydrid (73), reichlich auch Untersalpetersäure unter Verflüssigung. Durch direkte Vereinigung der Componenten entstehen die losen Molekularverbindungen

Fluorborcampher, $C_{10}H_{16}O \cdot BFl_3$ (75), Schmp. 70°,
Chloralhydratcampher, $C_{10}H_{16}O \cdot C_2H_3Cl_3O_2$ (76),
Chloralalkoholatcampher, $C_{10}H_{16}O \cdot C_4H_7Cl_3O_2$ (76), und
Aldehydcampher (77, 79).

Zersetzungsprodukte des Camphers. Beim Durchleiten von Campherdämpfen durch glühende Röhren entsteht u. a. Cymol (80). Durch Phosphorpentoxyd zerfällt er beim Erhitzen glatt in Cymol und Wasser (81), desgl. durch Salzsäure bei 170° (88), Phosphorpentasulfid liefert daneben noch Isomere, höhere und niedere Homologe und Thiocarvacrol (71). Dagegen entsteht beim Erhitzen mit Jod zu etwa gleichen Theilen gar kein Cymol, sondern hauptsächlich Camphen, $C_{10}H_{20}$, und Dimethyläthylbenzol (81), mit wenig ($\frac{1}{5}$ Th.) Jod u. a. Carvacrol (71); bei 250° entsteht eine ganze Reihe Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (83). Auch Jodwasserstoff liefert beim Erhitzen mehrere Kohlenwasserstoffe, von denen ge-

nauer untersucht wurden: Camphin, $C_{10}H_{18}$; flüssig, Siedep. 163° und Campholen, C_9H_{16}, Siedep. 135—137° (82). Zinkchlorid wirkt in sehr complicirter Weise; hauptsächlich entsteht hierbei Metacymol, Dimethyl-äthyl- und Tetramethylbenzol (81, 84, 85, 86), daneben auch Toluol, Xylol und Pseudocumol, von Phenolen nur Carvacrol. Bei der Destillation über Zinkstaub entstehen grösstentheils dieselben Kohlenwasserstoffe (87); Chlorjod bei 250° giebt chlorirte Aethane und Perchlorbenzol; Natriumamalgam wirkt nicht ein; in alkoholischer Lösung wird aber Campher durch Natrium z. Th. zu Borneol reducirt (28) (163); Verhalten gegen Natrium in Lösung von Toluol s. pag. 454 und der so entstehenden Natriumverbindungen gegen CO_2 (96) und Sauerstoff (26); Verhalten des Camphers gegen alkoholisches Kali (97); Schwefelsäure liefert beim gelinden Erwärmen ein mit Campher isomeres Oel (90), beim Sieden Cymol und sogen. Camphren (91), $C_9H_{14}O$, vielleicht identisch mit Phoron (92). Chlor wirkt kaum ein, Phosphorpentachlorid liefert in der Kälte

Campherchlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$ (93) (31), beim Erwärmen chlorreichere Produkte (94, 95). Schmelzpunkt des Chlorids 155°; giebt bei der Reduction durch Natrium Camphen, $C_{10}H_{16}$; stearinartig, Siedep. 158° (32), mit Natrium und Alkyljodüren Homologe des Camphens.

Alkylirte Campher entstehen aus Natriumcampher und Alkyljodüren. Methylcampher, $C_{10}H_{15}(CH_3)O$, Siedep. 194°; Aethylcampher, $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$, Siedep. 226°; Amylcampher, $C_{10}H_{15}(C_5H_{11})O$, Siedep. 277° (23).

Thiocampher, $C_{10}H_{16}S$ (?), entsteht aus Campher durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium.

Camphoroxim, $C_{10}H_{16}N(OH)$. Laurinol geht als ketonartiger Körper im Gegensatze zu Borneol und Menthol durch salzsaures Hydroxylamin in oben bezeichneten Körper über; derselbe schmilzt bei 115° und siedet bei 249—254° (98), zerfällt selbst durch concentrirte Säuren nicht in Campher und Hydroxylamin und bildet Salze und Aether. $C_{10}N_{16}N(OH)$, HCl, $C_{10}H_{16}N(ONa)$, $C_{10}H_{16}N(OC_2H_5)$, Siedep. 208—210°.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht ein nicht basischer Körper der Formel $C_{10}H_{15}N$ (153).

Substitutionsprodukte des Camphers.

Monochlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$; aus Campher und unterchloriger Säure. Schmp. 95°. Zersetzungspunkt 200° (99); auch aus Chlorcamphocarbonsäure (110). Giebt mit nascirendem Wasserstoff und Campher durch alkoholisches Kali u. a. Oxycampher (100).

Dichlorcampher, $C_{10}H_{14}Cl_2O$, entsteht durch Chlorirung von Campher in alkoholischer Lösung bei 80° (101). Schmp. 93°. Siedep. unter Zersetzung 263°.

Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$. Aequivalente Mengen von Campher und Brom werden in Lösung von Chloroform stehen gelassen; dann destillirt man letzteres ab und krystallisirt den Rückstand aus Aether um (102). Schmp 76°, Siedep. 274°. Verhalten gegen Chlorzink (103). Wird durch PCl_5 nicht verändert, durch Wasserstoff in Campher zurückverwandelt.

Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$, existirt in zwei Isomeren. α-Dibromcampher, durch Erhitzen von Monobromcampher mit 1 Mol. Brom gewonnen (104), schmilzt bei 61°. Umsetzungen (105), durch Salpetersäure (106). β-Dibromcampher bildet sich beim Erhitzen des vorigen mit überschüssigem Brom (123). Schmp. 115° (107).

Jodcampher, $C_{10}H_{15}JO$; aus Natriumcampher und Jod oder Jodcyan. Schmp. 43—44° (108).

Bromnitrocampher, $C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$, aus Bromcampher und Salpetersäure (103), schmilzt bei 104—105°, Chlornitrocampher, $C_{10}H_{14}Cl(NO_2)O$, analog aus Chlorcampher, bei 95° (109, 110); Dibromnitrocampher, $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$, aus β-Dibromcampher (106), bei 130°. Monobromcampher wird leicht reducirt, zunächst zu

Nitrocampher, $C_{10}H_{15}(NO_2)O$ (103); Schmp. 83°; von phenolartigen Eigenschaften; dann, durch Natriumamalgam zu

Amidocampher, $C_{10}H_{15}(NH_2)O$, einer starken, primären, bei 246° siedenden, reducirend wirkenden Base (103).

Das salzsaure Salz liefert bei der Destillation mit Wasser nicht flüchtiges, basisches Camphimid, $C_{10}H_{15}N$, und übergehendes indifferentes Dicamphorolimid, $C_{20}H_{31}NO_2$; Schmp. 160° (13). Salzsaures Camphimid geht durch Kaliumnitrit über in

Diazocampher, $C_{10}H_{14}N_2O$; Schmp. 73—74°; dieser zerfällt bei 140° in Stickstoff und sogen. Dehydrocampher, $C_{10}H_{14}O$ (Schmp. 160°) (105). Aus Camphernatrium und Cyan entsteht.

Cyancampher, $C_{10}H_{15}CNO$; Schmp. 127°, Siedep. 250°; liefert ein Bromderivat $C_{10}H_{14}BrCNO$ (34) und geht mit Kali gekocht in eine Säure $C_{11}H_{18}O_4$ über.

Oxycampher, $C_{10}H_{15}(OH)O$, existirt in mehreren Isomeren. Der aus Chlorcampher durch Kaliumalkoholat entstehende schmilzt bei 137° (99), der aus Dibromcampher durch Natriumamalgam erhaltene ist ein bei 265° siedendes Oel (104), dessen Natriumsalz und Bariumsalz krystallisiren (121). Der Oxycampher, aus Amidocampher durch salpetrige Säure, schmilzt bei 155° (103). Durch Oxydation mit Chromsäure liefert das Camphen aus Campherchlorid einen bei 59—61° schmelzenden (31), Borneolacetat einen bei 248—249° unter Zersetzung schmelzenden (111) Oxyisocampher.

Nitrooxycampher, $C_{10}H_{14}(NO_2)(OH)O$, Schmp. 170°, giebt der aus Dibromcampher entstehende Oxycampher durch rauchende Salpetersäure. Ersterer liefert reducirt den salzbildenden

Amidooxycampher, $C_{10}H_{14}(NH_2)(OH)O$ (121).

Camphocarbonsäure, $C_{11}H_{16}O_3$, bildet sich neben Borneolkohlensäure beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von Natrium auf Campher mit CO_2 bei 100° (23). Schmilzt unter Zerfall in CO_2 und Campher bei 123—124°; durch die Zusammensetzung der Salze (128) wird die Formel $C_{22}H_{32}O_6$ wahrscheinlicher gemacht. Acetylchlorid liefert den Körper $C_{22}H_{28}O_4$, Schmp. 196°, P_2H_5 die Verbindung $C_{22}H_{30}O_5$, Schmp. 265°, PCl_5 das sauerstofffreie Chlorid $C_{22}H_{28}Cl_8$, Schmp. 45° (164). Bromcamphocarbonsäure, $C_{10}H_{14}BrO\cdot COOH$ (129), Schmp. 110°. Chlorcamphocarbonsäure, $C_{10}H_{14}ClO\cdot COOH$, Schmp. 94° (130).

Isomere des gewöhnlichen Camphers:

Linkslaurinol oder Matricariacampher. Im ätherischen Oel von *Matricaria Parthenium* findet sich (112) ein auch durch Oxydation von linksdrehendem Terpentinöl entstehender (113) Campher, der mit Laurinol bis auf sein entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen vollkommen identisch ist. Dasselbe gilt von einem inaktiven Campher aus Lavendelöl und aus inaktivem Terpen (41). Andere Isomere sind:

Alantol, aus dem Oele von *Inula Helenium;* flüssig; Siedep. 200° (114).

Eucalyptol, aus dem Eucalyptusöl; Siedep. 216—218° (54).

Myristicol, aus dem Muskatnussöl; Siedep. 212—218° (115).

Tannacetylhydrür, aus dem Rainfarrenöl (20); flüssig, Siedep. 195—196°; verbindet sich mit saurem Natriumsulfit, wirkt reducirend, giebt mit Natriumamalgam ein Isomeres des Borneols.

Die ätherischen Oele von *Matricaria Chamomilla* (Kamillenöl) (116) und von *Artemisia Absinthium* (Wermuthöl) enthalten neben Terpenen azurblaue, zwischen 270—300° siedende Polymere $(C_{10}H_{16}O)_x$. Absinthol, $C_{10}H_{16}O$; Siedep. 294°. Aehnliche Körper finden sich im Oele der Pichurimbohnen (118), des Poleis (119) und von *Pulegium micranthum* (120).

Homologe des Camphers.

Maticocampher, $C_{12}H_{20}O$, aus *Piper angustifolium;* geruch- und geschmacklos. Schmp. 94°, Siedep. 200° (122).

Cederncampher, $C_{15}H_{26}O$, im Cedernöl (aus *Juniperus virginiana).* Schmp. 74°. Siedep. 282°. Spaltet sich durch P_2O_5 in Wasser und Cedren $C_{15}H_{24}$ (124).

Cubebencampher, $C_{15}H_{26}O$, im Oele aus alten Cubeben, der Früchte von *Piper Cubeba* (4). Schmp. 65—70°, Siedep. 248°. Zerfällt leicht in Wasser und Cubeben $C_{15}H_{24}$ (125).

Patchoulicampher, $C_{15}H_{26}O$, im Patchouliöl, aus *Pogostemon Patchouli* (126). Schmp. 59°, Siedep. 296°. Aeusserst leicht zerfallend in Wasser und Patchoulen $C_{15}H_{24}$.

Säuren aus Campher.

Der gewöhnliche Campher geht durch Einwirkung von Basen, so beim Ueberleiten über Kalikalk bei 300° (131), beim Kochen mit alkoholischem Kali (97), am besten beim Behandeln mit Kalium (132) und Natrium (25) unter Aufnahme von Wasser über in

Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{17}\cdot COOH$, Strukturformel nach KEKULÉ:

```
 C3H7
  |
 ╱CH╲
CH2  CH3
|
CH   COOH
 ╲C╱
  |
 CH3
```

; Schmp. 95°; Siedep. 250°; in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Zerfällt durch Erhitzen mit Natronkalk oder P_2O_5 in Wasser und Campholen, C_9H_{16}, Siedep. 137°. Salze (132, 131, 97).

Das Chlorid, $C_{10}H_{17}O\cdot Cl$, siedet bei 222—226°; der Aethylester ist nach den üblichen Methoden nicht darstellbar.

Phoronsäure, isomer mit Campholsäure, bildet sich in kleiner Menge neben derselben. Schmilzt bei 169° (25).

Camphersäuren.

Die verschiedenen Campherarten $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}O$ geben beim anhaltenden Kochen mit Salpetersäure verschiedene, besonders durch ihr optisches Verhalten charakterisirte und hierin an die Weinsäuren erinnernde zweibasische Säuren der Formel $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(COOH)_2$. Nach KEKULÉ (71) besitzen diese Camphersäuren, wenigstens die gewöhnliche, die Formel

```
 C3H7
  |
 ╱CH╲
CH2  COOH
|
CH   COOH
 ╲C╱
  |
 CH3
```

, welche u. a. auch die Entstehung von Pimelinsäure = Isopropylbernsteinsäure bei der Kalischmelze einfach erklärt; nach KACHLER (133) und WREDEN (134) sind sie wegen ihrer Ueberführbarkeit in Tetra- resp. Hexahydroisoxylol und Tetrahydroäthylbenzol Dicarbonsäuren dieser Kohlenwasserstoffe und zwar wahrscheinlich des letzteren.

1. Gewöhnliche oder Rechts-Camphersäure; wird am besten durch Erhitzen von 150 Grm. Campher mit 2 Liter Salpetersäure (spec. Gew. 1·27) bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe dargestellt. Man erhält ca. 50% Ausbeute (135). Entsteht auch durch Oxydation der Campholsäure (97).

Monokline Blättchen oder Säulen; Schmp. 178°. Spec. Gew. 1·193; löst sich bei 12° in 88 Thln., bei 100° in etwa 10 Thln. Wasser, leicht in Alkohol und Aether etc. Rechtsdrehend: + 38·87°. Zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° in CO_2 und Hexahydroisoxylol, C_8H_{16}, und Tetrahydroiso-

xylol, C_8H_{14} (136). Letzteres bildet sich auch beim Erhitzen der Säure mit Chlorzink oder Phosphorsäure (137); mit Salzsäure entstehen bei 200° neben CO_2 und CO zwei ähnliche Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16} (136). Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht das dem gewöhnlichen Phoron isomere Campherphoron oder Camphren (138), beim Schmelzen mit Kali Pimelinsäure (139) = Isopropylbernsteinsäure (140).

Camphorate. Die Camphersäure bildet als zweibasische Säure neutrale Salze von der Formel $C_8H_{14}O_4 \cdot M_2$ und saure Salze von der Zusammensetzung $C_8H_{15}O_4 \cdot M$ (159, 160). Die neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden krystallisiren und sind in Wasser löslich; die Angaben über ihre Löslichkeit variiren sehr. Die Salze der Schwermetalle sind schwer- oder unlöslich, mit Ausnahme derer des Mangans und Cobalts. Beim Erhitzen für sich liefert das Kalksalz Phoron (161), das Kupfersalz neben Camphersäureanhydrid einen bei 105° siedenden Kohlenwasserstoff, C_8H_{14} (162).

$(H_4N)_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4$, leicht löslich und leicht Ammoniak verlierend. $K_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4$ und $Na_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4$ sind nach (159) sehr leicht, nach (160) schwer löslich. $Ba \cdot C_{10}H_{14}O_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$, leicht lösliche Nadeln. — $CaC_{10}H_{14}O_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$, etwas schwerer löslich. — $Mg \cdot C_{10}H_{14}O_4$ krystallisirt mit $7\frac{1}{2}$, 12 oder $13\frac{1}{2}H_2O$. $Zn \cdot C_{10}H_{14}O_4$, schwer lösliches Pulver. — $Cu \cdot C_{10}H_{14}O_4$, hellgrün; Blei-, Silber-, Zinn-, Quecksilberoxyd- und Oxydulsalz sind weiss und unlöslich. Von sauren Salzen wurden nur dargestellt: $Ba(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2H_2O$, schwer löslich. — $Ca(C_{10}H_{15}O_4)_2$, ohne oder mit $7H_2O$ krystallisirend und ein Salz von der Formel $Ca(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2CaC_{10}H_{14}O_4 + 8H_2O$ (159).

Ester. Der saure Methylester, $C_8H_{14}\begin{matrix}COOCH_3\\COOH\end{matrix}$, durch Erhitzen von Camphersäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten (141), schmilzt bei 68°, zersetzt sich bei der Destillation und liefert Salze.

Der saure Aethylester, $C_8H_{14}\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix}$, bildet sich wie der Methylester, ist flüssig, und zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Camphersäureanhydrid und den neutralen Ester $C_8H_{14}(COOC_2H_5)_2$. Siedep. 285—287°; durch Chlorirung erhält man $C_8H_{14}(COOC_2H_3Cl_2)_2$ (142).

Camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>O$, entsteht ganz analog dem Anhydrid der Bernstein- oder Maleïnsäure mit Leichtigkeit schon durch Erhitzen der Säure für sich, noch leichter mit 1 Mol. PCl_5 oder Acetylchlorid (143). Sehr leicht sublimirend. Schmp. 217°. Siedep. über 270°. Ist in viel Wasser unzersetzt löslich; löst sich leichter in Alkohol und Aether. Giebt mit Baryumsuperoxyd Campherylsuperoxyd, $C_{10}H_{14}O_4$ (144), mit Brom ein leicht zersetzliches Dibromid $C_{10}H_{14}O_3Br_2$; mit PCl_5 das Chlorid $C_8H_{14}(COCl)_2$, welches bequemer aus der Säure selbst erhalten wird (145); letzteres geht durch Ammoniak in das Amid $C_8H_{14}(CONH_2)_2$ über (145), während das Anhydrid hierdurch Camphoraminsäure, $C_8H_{14}\begin{matrix}COOH\\CONH_2\end{matrix}$, liefert (146). Diese bildet Salze; das Ammonsalz zerfällt bei 160° in Ammoniak und Campherimid, $C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>NH$; Schmp. 180° (137). Analog giebt das Aethylaminsalz der Camphersäure Campheräthylimid, $C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>NC_2H_5$; Schmp. 49—50°, Siedep. 276° (147); letzteres geht mit PCl_5 behandelt über in das Imidchlorid $C_8H_{14}\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\!>NC_2H_5$, und aus diesem wird durch Aethylamin das stark basische Campheräthylimid-Aethylimidin, $C_8H_{14}\begin{matrix}C(NC_2H_5)\\CO\end{matrix}\!>NC_2H_5$, Siedep. 286°, erhalten (147); Camphersäurenitril, $C_8H_{14}(CN)_2$ (137).

Camphoranil, $C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>NC_6H_5$, aus Anilin und dem Anhydrid, Schmp. 116°, giebt mit alkoholischen Alkalien Camphoranilsäure, $C_8H_{14}\begin{matrix}COOH\\CON(C_6H_5)H\end{matrix}$ (148).

Substitutionsprodukte der Camphersäure.

Monobromcamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$, durch Erhitzen des Anhydrids mit Brom auf 130° entstehend (135), schmilzt bei 215°. Schon durch Kochen mit Wasser entsteht

Oxycamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}(OH)O_3$ (135) (97); leicht sublimirbar; schmilzt bei 201°. Krystallisirt aus Wasser mit 1 oder 2 Mol. Wasser, welches schon über Schwefelsäure wieder entweicht, verbindet sich mit Basen. Der Aethylester, $C_{10}H_{13}(OC_2H_5)O_3$, entsteht aus dem bromirten Anhydrid durch Alkohol bei 150°; Schmp. 63°.

Amidocamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$, entsteht aus letzterem analog durch Ammoniak (135). Schmilzt bei 208°, sublimirt schon bei 150°. Geht durch salpetrige Säure und concentrirte Kalilauge über in Oxycamphersäureanhydrid, durch verdünnte in

Amidocamphersäure, $C_{10}H_{15}(NH_2)O_4$ (135). Schmilzt und geht zugleich ins Anhydrid über bei 160°. Salze meist wenig beständig. Eine Camphersäure, aus welcher ein Carboxyl ausgetreten, und in deren Molekül entweder OSO_2OH oder SO_2OH und OH eingetreten ist, ist die sogen.

Sulfocamphersäure, $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$. Bildet sich durch Erwärmen des Anhydrids mit Schwefelsäure auf 65°: $C_{10}H_{16}O_3 + H_2SO_4 = C_9H_{16}SO_6 + CO + H_2O$ (149) (133). Schmp. 160—165°. Optisch inaktiv.

Sehr leicht löslich, auch in Wasser. Zweibasisch. Auch die Salze (150) sind sehr leicht löslich, meist auch in Alkohol, und meist amorph, mit Ausnahme des krystallinischen Blei- und Silbersalzes. Die Säure liefert beim Schmelzen mit Aetzkali einen Körper $C_9H_{12}O_2$ vom Schmp. 148°, der sich in Alkalien löst, aber keine eigentlichen Salze bildet (150).

2. Linkscamphersäure, entsteht analog wie die Rechtscamphersäure aus Laurinol, durch Oxydation von Linkscampher (pag. 458), polarisirt eben so stark nach links wie diese nach rechts und ist im Uebrigen mit ihr identisch (112). Beim Abdampfen gleicher Mengen dieser optisch Isomeren entsteht

3. Inaktive (oder Para-) Camphersäure, identisch mit der durch Oxydation von inaktivem Campher erhaltenen Säure (151). Krystallisirt triklin und schwieriger als die aktiven Isomeren, ist auch schwieriger löslich. Beim Erhitzen mit Alkohol und Aether liefert sie theils das Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$, theils den Aether $C_8H_{14}(COOC_2H_5)_2$ vom Siedep. 270—275°.

4. Mesocamphersäure, gleichfalls optisch inaktiv, entsteht durch Erhitzen von Rechtscamphersäure mit conc. Jod- oder Chlorwasserstoffsäure auf 140—160° (135) oder mit Wasser auf 180° (152), in kleiner Menge bei der Einwirkung von Schwefelsäure (133) und von Salpetersäure auf Campher. Schmp. 113°; leichter löslich als Rechtscamphersäure, und in der Kälte durch conc. Schwefelsäure nicht, wie diese, das Anhydrid gebend. Beim Erhitzen entsteht Rechtscamphersäureanhydrid.

Säuren von unbekannter Constitution aus Campher.

Bei der Oxydation von Campher (72) oder von Campholsäure (97) oder von Bibromcampher (106) entstehen neben Camphersäure, und als Oxydationsprodukt der letzteren, auch aus dieser, zwei Säuren der Formel $C_9H_{14}O_6$:

1. Camphoronsäure, $C_9H_{12}O_5 + H_2O$; gehört zu den Laktonsäuren; wird aus den ammoniakalisch gemachten Mutterlaugen von der Darstellung der Camphersäure durch Chlorbarium als Barytsalz gefällt, aus welchem Schwefelsäure die Säure frei macht.

Sehr leicht lösliche Nädelchen, die wasserhaltig bei 110°, wasserfrei bei 115° schmelzen und fast unzersetzt destilliren. Die gleichfalls meist wasserhaltigen Salze entsprechen den Formeln $Me_3C_9H_9O_5$ oder $Me_2C_9H_{10}O_5$.

Dagegen entsteht durch Aetherification mit Salzsäure nur der Diäthylester $(C_2H_5)_2C_9H_{10}O_5$. Derselbe siedet bei 302° und zerfällt hierbei in Alkohol und den Monoäthylester $C_2H_5 \cdot C_9H_{11}O_5$, von dem eine flüssige und eine feste, bei 67° schmelzende Modification existirt (155). Durch Einwirkung von Ammoniak auf diese Ester entstehen eigenthümliche, amidartige Verbindungen, die sich abweichend von echten Amiden verhalten (155).

2. Hydrooxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, eine echte dreibasische Säure $C_6H_{11}(COOH)_3$; wird aus dem Filtrate vom Barytsalze der Camphoronsäure, nach Entfernung

des überschüssigen Baryts durch CO_2, durch Kupferacetat gefällt und aus dem Kupfersalze durch H_2S freigemacht (156).

Grosse, bei 164·5° schmelzende, schwerer als Camphoronsäure lösliche Krystalle. Von den Salzen sind Repräsentanten aller drei möglichen Reihen bekannt.

Durch Erhitzen mit 1 Mol. Brom auf 130° geben beide Säuren $C_9H_{14}O_6$ zwei Säuren $C_9H_{12}O_6$:

1. Oxycamphoronsäure, $C_9H_{12}O_6 + H_2O$, entsteht aus Camphoronsäure (72); schmilzt wasserfrei bei 210°; destillirt unzersetzt und scheint zufolge der Zusammensetzung ihrer Salze eine zweibasische Oxysäure zu sein.

2. Isooxycamphoronsäure, $C_9H_{12}O_6$; aus Hydrooxycamphoronsäure entstehend (156); Schmp. 226°.

Noch weniger untersucht sind: die durch Oxydation von Camphernatrium entstehende Camphinsäure, $C_{10}H_{16}O_2$ (25), welche durch Kaliumpermanganat zu Oxycamphinsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, oxydirt wird; die sogen. Oxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, welche sich durch Schmelzen des Camphers mit Kali bilden soll (157), und zwei in geringer Menge bei der Oxydation des Camphers auftretende Säuren von den Formeln $C_7H_{10}O_5$ und $C_9H_{12}O_7$ (156).

Füttert man Hunde mit Campher, so findet sich in deren Harn neben einer stickstoffhaltigen, als Uramidocamphoglycuronsäure bezeichneten Substanz

Camphoglycuronsäure, $C_{16}H_{24}O_8$, in zwei Modificationen (158): Die α-Säure enthält 1 Mol. H_2O, welches sie bei 100° verliert, worauf sie bei 128—130° schmilzt; die β-Säure ist amorph, erstarrt schwer, ist dann wasserfrei und schmilzt bei 100° und entsteht aus der α-Modification durch Erwärmen mit Baryt. Beide zerfallen beim Kochen mit verdünnten Säuren in das den Oxycamphern isomere, aber nicht mit Basen, sondern mit Säuren sich verbindende, bei 198° schmelzende Campherol, $C_{10}H_{16}O_2$, und in die als Derivat des Traubenzuckers zu betrachtende Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$. HANTZSCH.

Capillarität.*) Bei der Berührung eines festen Körpers mit einem flüssigen können eine Reihe verschiedener Erscheinungen eintreten, je nachdem die An-

*) 1) AD. MAYER, J. f. Agriculturphysik. II, pag. 1879. 2) J. D. VAN DER WAALS, Continuität d. gasförmigen und flüssigen Zustandes deutsch v. ROTH, pag. 115. 3) J. D. VAN DER WAALS l. c. pag. 107. 4) RÖNTGEN, WIED., Ann. 3, pag. 321. 5) SCHLEIERMACHER, WIED., Ann. 8, pag. 52. 6) VOLKMANN, WIED., Ann. 11, pag. 182. 1880. 7) PLATEAU, Bull. de Brux. III, 21, pag. 470. 1882. 8) BÈDE, Chem. cour. de l'acad. de Belg. 25. 9) VOLKMANN, WIED., Ann. II, pag. 78. 1880. 10) SIMON, Ann. chem. Phys. 132, pag. 1850. 11) R. SCHIFF, Chem. Ber. 15, pag. 2965. 1882; Beibl. 7, pag. 228. 12) J. W. WOLF, POGG. Ann. 101, pag. 350; 102, pag. 593. 13) CLARKE, Chem. News. 40, pag. 8; Beibl. 4, pag. 21; Phil. Mg. [5] 110, pag. 148; Beibl. 4, pag. 773. 14) FRANKENHEIM, POGG. Ann. 75, pag. 229. 15) BÈDE, Chem. cour. d. Brux. 30, pag. 1. 1862 16) QUINCKE, POGG. Ann. 105, pag. 1—48. 1856. 17) PISATI, Acc. dei Lincei [3, T. 105, Beibl. 1877, pag. 447. 19) D. MENDELEJEFF, C. R. 50, pag. 52; 51, pag. 97. 20) W. BÈDE, Mem. cour. de Brux. 30, 5, pag. 1. 21) WILHELMY, POGG. Ann. 109, pag. 44; 122, pag. 1. 1863. 22) SCHOLZ, POGG. Ann. 148, pag. 62—77. 23) QUINCKE, POGG. Ann. 153, pag. 161—205. 1874. 24) VOLKMANN, WIED. Ann. 16, pag. 328. POISSON, Nouv. Théorie de l'action cap. P. 1831, pag. 107. 25) DANGER, POGG. Ann. 76, pag. 297. 26) DESAINS, POGG. Ann. 86, pag. 49. C. R. 34, pag. 765—767. 27) M. MENDELEJEFF und FRL. C. GONTKOWSKY, J. de phys. Ges. zu St. Petersb. VIII, pag. 212. Beibl. I, pag. 455. 1877. 28) MATHIEU, Beibl. 2, pag. 106. 29) QUINCKE, WIED. Ann. 2, pag. 193. 1873. 30) VOLKMANN, WIED. Ann. 17, pag. 353. 1882. 31) Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. [5] 16, pag. 309. 1883; Beibl. 8, pag. 108. 32) OBERBECK, WIED. Ann. 11, pag. 634. 1880. 33) DE HEEN, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 5, pag. 492. 1883; Beibl. 7, pag. 663. 34) WILHELMY, POGG. Ann. 119, pag. 177. 1863. 35) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 17, pag. 980. 1882. 36) G. QUINCKE, POGG. Ann. 138, pag. 141. 1869. 37) G. QUINCKE, POGG. Ann. 131, pag. 623. 1868. 38) H. RODENBECK, Inaug.-Diss. Bonn 1879; Beibl. 4, pag. 104. 39) G. QUINCKE, POGG. Ann. 160, pag. 337. 1897. 40) CAILLETET,

ziehung zwischen den Molekülen des festen und flüssigen Körpers, die Adhäsion, grösser oder kleiner ist als die Anziehungen zwischen den Molekülen des festen Körpers allein und denen des flüssigen allein, d. h. ihrer Cohäsion. Im Folgenden sind die hierbei möglichen Fälle zusammengestellt:

I. Die Cohäsion des festen Körpers ist kleiner als die Adhäsion.
   a) Die Adhäsion ist kleiner als die Cohäsion der Flüssigkeit: der feste Körper zerfällt (Schlemmkreide in Wasser).
   b) Die Adhäsion ist grösser als die Cohäsion der Flüssigkeit: es tritt eine Lösung ein.

II. Die Cohäsion des festen Körpers ist grösser als die Adhäsion: der feste Körper bleibt in der Flüssigkeit unverändert.
   a) Die Adhäsion ist kleiner als die Cohäsion der Flüssigkeit: es tritt keine Benetzung ein.
   b) Die Adhäsion ist grösser als die Cohäsion der Flüssigkeit: es tritt Benetzung ein.

Die mit dem unter Ib aufgeführten Fall zusammenhängenden Phänomene betrachten wir in einem besonderen Artikel unter »Lösung«.

Die unter Ia fallenden Erscheinungen sind noch wenig untersucht worden. Indess dürften hierher ausser dem Zerfallen fester Körper, wie Schlemmkreide, in einer Flüssigkeit diejenigen Phänomene (1) gehören, wo ein in Wasser aufgeschwemmter Körper, z. B. Thon, bei Zusatz einer Salzlösung weit schneller zu Boden sinkt als ohne einen solchen. Die Adhäsion der Wassertheilchen zu den Theilchen des festen Körpers überwindet die Cohäsion der ersteren zum Theil; es bildet sich um letztere eine Hülle von condensirtem Wasser. Das mittlere specifische Gewicht dieser und der Theilchen selbst ist wenig grösser als das des Wassers. Bei Zusatz von Salz ist aber die Anziehung der Salztheilchen zu den Wassertheilchen grösser als die Adhäsion der Wassertheilchen an den Thontheilchen; letztere sinken nieder und ballen sich zusammen.

Bei dem Zusammenballen selbst dürften hauptsächlich capillare Kräfte in Wirksamkeit treten, doch können auch chemische Einflüsse sich geltend machen. Es könnten etwa aus den in die Lösung übergegangenen Bestandtheilen des Thons sich neue Theilchen desselben bilden, welche dann die bereits vorhandenen gleichsam aneinander löthen. Dass wirklich verschiedene Momente bei der Ausscheidung der suspendirten Theilchen in's Spiel kommen, ersieht man daraus, dass bei destillirtem Wasser, Ammoniak und Lösungen der Alkaliphosphate die Abscheidung der einzelnen Theilchen genau nach der specifischen Grösse (d. h. nach dem Verhältniss der Oberflächen zu den Massen) statt hat, während aus Mineralsäuren und Salzen derselben selbst bei Ueberschuss der Basis sich zusammenhängende Massen niederschlagen. Zwischen beiden Klassen von Lösungen stehen in ihrer Wirkung die Lösungen der neutralen Alkalisulfate.

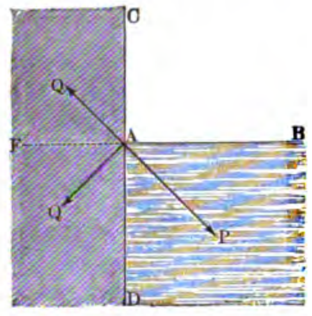
Allgemeine Einleitung. Im Folgenden betrachten wir die Fälle unter II., bei denen die sogen. Capillaritätsphänomene*) auftreten.

Um die Capillaritätsphänomene zu erklären, stellen wir folgende, freilich

C. R. 90, pag. 210. 1880; Beibl. 4, pag. 322. 41) A. KUNDT, WIED. Ann. 12, pag. 538. 1881. 42) HANNAY u. HOGARTH, Proc. Roy. Soc. Lond. 30, pag. 178. 1880; Beibl. 4, pag. 335. 43) FRANKENHEIM u. SONTHAUSS, POGG. Ann. 72, pag. 211. 1847.

*) Der Name Capillarität rührt daher, dass die einschlägigen Erscheinungen zuerst in engen Röhren, sogen. Haarröhren oder Capillarröhren, beobachtet wurden.

nicht ganz strenge Betrachtung an. AB sei die Oberfläche einer Flüssigkeit, CD die vertikale Wand eines festen Körpers. Auf ein im Punkte A gelegenes Theilchen können wir die folgenden Kräfte, die jeweilig um 45° gegen die Horizontale geneigt sind, als wirkend annehmen:



(Ch. 62.)

Eine Kraft P, die nach dem Inneren der Flüssigkeit wirkt, und zwei Kräfte Q, die einander gleich sind, und schräg nach oben und unten nach dem Inneren des festen Körpers gerichtet sind. Die vertikalen Componenten dieser letzteren heben sich auf, die horizontalen addiren sich algebraisch zu der horizontalen von P, nämlich $P \cdot cos\ 45°$, so dass die ganze horizontale Kraft $(2Q - P) cos\ 45°$, die ganze vertikale $P \cdot cos\ 45°$ wird.

Je nachdem $(2Q - P) \gtreqless 0$ ist, muss die Oberfläche horizontal, am festen Körper auf- oder absteigend sein; denn dann ist die Resultante aller Kräfte vertical nach unten gerichtet, geht nach dem Inneren des festen Körpers oder dem der Flüssigkeit, und im Gleichgewichtszustand muss ja die freie Oberfläche einer Flüssigkeit stets senkrecht zur wirkenden Kraft stehen. Nimmt aber die erste an der Wand anliegende Schicht eine gekrümmte Lage an, so ist dies auch für die ihr benachbarten, wenn auch in abnehmendem Maasse, der Fall. Durch die Grösse der Krümmung, welche an dem aufsteigenden oder absteigenden Theile der Flüssigkeit vorhanden ist, sind die Capillaritätsphänomene bedingt.

Durch die besprochenen Kräfte sowie die ganz analogen, welche auftreten würden, wenn man die feste Wand gleichfalls als aus einer Flüssigkeit bestehend ansehen würde, wobei nur an Stelle der Adhäsion von einem festen an einen flüssigen Körper die Adhäsion zweier flüssigen Körper an einander treten würde, sind eine grosse Anzahl von Erscheinungen bedingt.

1. Die Erhebung benetzender Flüssigkeiten (Wasser) und die Depression von nicht benetzenden (Quecksilber) in Capillarröhren. Die freie Oberfläche der Flüssigkeiten ist in denselben gekrümmt und bildet einen Theil einer Kugeloberfläche. Bei benetzenden Flüssigkeiten ist die Oberfläche concav, bei nicht benetzenden convex. Legt man im ersteren Falle durch den tiefsten Punkt derselben eine Ebene senkrecht zur Achse des Rohres, im letzteren durch die Berührungslinie der gekrümmten Oberfläche mit dem Glasrohre, so heisst der oberhalb dieser Ebenen gelegene Theil der Meniscus.

Hieran schliesst sich das Ansteigen von Flüssigkeiten zwischen zwei Platten, an einer Platte und an einem Draht. Die aufsteigende Flüssigkeit hängt an demselben und sucht ihn nach unten zu ziehen. Es kann daher vorkommen, dass ein zum Theil in Wasser tauchender, dünner Platindraht schwerer erscheint als in der Luft, trotz seines Gewichtsverlustes durch das verdrängte Wasser. Bei Aräometermessungen macht sich dieselbe Erscheinung als Fehlerquelle geltend.

2. Die Tropfenbildung, sowohl wenn Flüssigkeitsmengen auf eine Unterlage aufgelegt werden, als auch wenn sich Tropfen am unteren Ende eines Stabes bilden. Mit den hierfür geltenden Gesetzen hängen auf das Engste diejenigen zusammen, welche die Form von Luftblasen bestimmen, wenn sie sich unterhalb eines festen Körpers in einer Flüssigkeit befinden.

3. Das Schwimmen von nicht benetzten, im Verhältniss zur Flüssigkeit relativ schweren Körpern.

4. Die Wechselwirkung zweier schwimmender Körper, die eine anziehende ist, falls beide benetzt oder beide nicht benetzt werden; dagegen eine abstossende, falls der eine Körper benetzt wird, der andere nicht.

5. Die Bildung von hohlen Seifenblasen und die Contraction derselben in Folge der capillaren Drucke.

6. Die Gestalt von Flüssigkeitsmengen in einer anderen Flüssigkeit, mit der sie sich nicht mischen und die mit ihnen ein gleiches specifisches Gewicht hat, so dass sie gleichsam der Schwere entzogen sind.

7. Die Bildung von Flüssigkeitslamellen an Gerippen von Draht und die Gesetze über die Formen derselben, sie bilden sogen. Minimalflächen.

8. Die Ausbreitungserscheinungen zweier Flüssigkeiten übereinander.

Strenge Theorien der Capillaritätsphänomene sind von LAPLACE, POISSON und GAUSS aufgestellt worden.

Alle gehen von der Annahme aus, dass die Molekularkräfte nur in unmessbar kleinen Entfernungen wirken; damit hängt aber eng zusammen, dass die Wirkung, welche eine Wand auf eine Flüssigkeit ausübt, sich nicht mit der endlichen Krümmung der letzteren zu verändern vermag.

Gegen diese Hypothese sind von WILHELMY Einwände erhoben worden, die indess durch spätere Beobachtungen widerlegt wurden. Die Theorien der obigen drei Gelehrten gehen weiter von folgenden Gesichtspunkten aus: LAPLACE und mit ihm GAUSS nehmen an, dass die Dichte der Flüssigkeit durchweg dieselbe ist, also an der freien Oberfläche und an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Wand denselben Werth besitzt wie im Inneren der Flüssigkeit; oder mit anderen Worten setzen beide, da Molekularkräfte thätig sind, die Flüssigkeit als incompressibel voraus. Dagegen nahm POISSON auf die Compressibilität Rücksicht und polemisirte gegen die LAPLACE'schen Entwicklungen. Seine Einwände sind indess nicht stichhaltig, doch hat er auf eine Reihe wichtiger Punkte der Capillaritätstheorie aufmerksam gemacht. Die POISSON'schen Betrachtungen sind neuerdings von MATHIEU (28) in strengerer und einfacherer Form weiter entwickelt worden.

Um die in Frage kommenden Grössen kennen zu lernen, stellen wir folgende Betrachtung an:

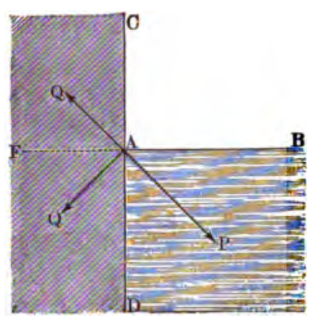
Haben wir einen kugelförmigen Flüssigkeitstropfen in der Luft vom Radius R, so ist der in Folge der Molekularkräfte auf die Oberflächeneinheit wirkende, nach Innen gerichtete Druck

$$K \pm \frac{H}{R},$$

dabei ist K der bei einer ebenen Oberfläche (für $R = \infty$) auftretende Druck und H eine Constante, und es ist das positive resp. negative Vorzeichen zu nehmen, je nachdem man es mit einer convexen oder concaven Fläche zu thun hat. K entspricht vollkommen unserer früheren Grösse $\frac{a}{v^2}$ (s. unter Aggregatzustand), wo hier für v das sehr kleine Volumen der Gewichtseinheit der Flüssigkeit zu setzen ist (als Volumeneinheit ist dasjenige der Gewichtseinheit Gas beim Drucke 1 und der Temperatur 0° genommen).

H hat die folgende Bedeutung. Es sei eine kugelförmige Oberfläche mit dem Radius 1 gegeben, dann ist H numerisch diejenige Kraft, welche die zwischen der Tangentialebene an die Kugel und dieser selbst gelegenen Theilchen auf die-

nicht ganz strenge Betrachtung an. AB sei die Oberfläche einer Fl[illegible] die vertikale Wand eines festen Körpers. Auf ein im Punkt [illegible] Theilchen können wir die folgenden Kräfte, die jeweilig [illegible]



(Ch. 62.)

Horizontale geneigt sind, als wi[illegible]

Eine Kraft P, die nach d[illegible] keit wirkt, und zwei Kräfte Q[illegible] und schräg nach oben ur[illegible] des festen Körpers ge[illegible] Componenten dieser [illegible] horizontalen addiren [illegible] talen von P, näm[illegible] horizontale Kraft [illegible] $P \cdot cos\ 45°$ wird [illegible]

Je nachd[illegible] [illegible]en das horizontal, [illegible] mit derselben sein; denn dann ist die Resultante [illegible] stetig in die Wand- geht nach dem Inneren des festen [illegible] Randwinkel φ ist be- Gleichgewichtszustand muss ja die [illegible] zur wirkenden Kraft stehen. N[illegible] Schicht eine gekrümmte Lage a[illegible] auch in abnehmendem Maa[illegible] dem Stoff der Wand und der Flüssigkeit welche an dem aufsteigend[illegible] φ, um so vollkommener ist die Benetzung; ist, sind die Capillaritätsr[illegible]ung vorhanden. Der Winkel φ liegt bei reinem

Durch die bespro[illegible] früheren Angaben zwischen 30—40°. Dann wird würden, wenn man d[illegible] (29) und VOLKMANN (30) ist an der freien Oberfläche ansehen würde, wo[illegible] wässrigen und alkoholischen Salzlösungen gegen Wasser flüssigen Körper [illegible] dass eine vollkommene Benetzung eintritt. sind eine grosse [illegible] bezeichnet häufig H mit dem Namen Cohäsion, das Produkt aus H in

1. Die Er[illegible] Molekulargewicht MH nach MENDELEJEFF als Molekularcohäsion. POISSON hat nicht benet[illegible] den Quotient $a^2 = \frac{H}{s}$, wo s das specifische Gewicht ist, eingeführt. Flüssigkeit[illegible] durch den Radius einer Capillarröhre giebt a^2 die Steighöhe in derselben. oberfläch[illegible] QUINCKE nennt a^2 die specifische, $\alpha = H/2$ die wirkliche Cohäsion; doch benetz[illegible] Name Cohäsion für diese Grösse wenig passend, da dieselbe durchaus selbe[illegible] direkt die Kraft misst, mit der zwei in einer Ebene aneinander stossende Ber[illegible] Flüssigkeitsmassen aneinander haften, sondern von dieser Grösse in höchst com- ob[illegible] plicirter Weise abhängig ist. Es wäre daher besser, statt des Namens Cohäsion den Ausdruck Capillaritätsconstante einzuführen.

Treten zwei Flüssigkeiten 1 und 2 mit einander in Berührung, so lassen sich für ihre Grenzfläche Grössen K_{12}, α_{12}, H_{12} ermitteln, welche ebenso wie die Grössen K, α, H an der Grenze der Flüssigkeit und Luft die Phänomene bestimmen.

Hat man drei Flüssigkeiten 1, 2, 3 übereinander geschichtet, so ist streng, wie Lord RAYLEIGH (31) nachwies,

1. $$K_{13} = K_{12} + K_{23}$$

und angenähert

2. $$\sqrt{H_{13}} = \sqrt{H_{12}} + \sqrt{H_{23}}.$$

Setzt man als dritte Flüssigkeit Luft und macht $3 = 0$, so wird jedenfalls

3. $$H_{12} < H_1 - H_2.$$

1. ist durch die Versuche vollkommen bestätigt, nicht so die ·hl in den nicht ganz strengen Voraussetzungen, aus denen Grund hat, wohl aber 3.

·, ist nach VOLKMANN (30) eine Grenze zwischen

·: ist aber $\alpha_{12} \geqq \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$, so mischen sich die- ·swand, die man als die Flüssigkeit 2 be-

$-\alpha$

·nten folgenden Werthe; dabei ·m Zustand befinden, der mit ·re übereinstimmt, d. h. dass ihre ·en und der Druck ein gleicher ihres ·atur 273° und 1 Atmosphäre von den · angegebenen Werthe von K sind nicht als ·ber doch ein Urtheil über die Grössenordnung. —

·ser	10700 Atm.	Kohlensäure	2820 Atm.
·hloräthyl	2040 „	Methylacetat	2225 „
Schwefelige S.	3060 „	Diäthylamin	1500 „

·Zahlen (3) beziehen sich auf Flüssigkeiten unter einem Druck ·e und gelten für 0°. Die zugehörigen Werthe von H in Milligramm- ·stehen darunter.

	Aether	Alkohol	CS_2	H_2O
K Atmosphäre	1300	2400	2990	10500
H Milligrm.-Millim.	3·7	5·0	6·6	15·5.

Betrachtet man den Druck K genauer, so zeigt sich, dass dieser die Summe aller der Anziehungskräfte ist, welche auf die in einer Schicht von der Dicke der Wirkungssphäre an der Oberfläche gelegenen Moleküle wirken; die äussersten Theile dieser Schicht erfahren demnach kleinere Drucke als die inneren. Die Oberflächenschicht muss demnach eine geringere Dichte haben als die mehr im Innern gelegenen Theile. Dies hängt wieder damit zusammen, dass, sobald wir anziehende Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen annehmen, bei den Ueberführungen von Theilen aus dem Innern an die Oberfläche eine Arbeit geleistet werden muss. Die frühere Ansicht, dass die Oberflächenschicht dichter ist als das Innere der Flüssigkeit, dürfte nur noch wenig Anklang finden.

Jedenfalls besitzen die Flüssigkeitstheilchen der Oberflächenschicht ganz andere Eigenschaften als im Innern der Flüssigkeit, so zeigt sich z. B. beim Wasser eine Oberflächenzähigkeit, die sich nachweisen lässt, wenn man ebene Platten einmal im Innern der Flüssigkeit und dann in der Nähe der Oberfläche oder in dieser schwingen lässt; ob diese Zähigkeit von condensirten Luft- oder Staubtheilchen etc. herrührt, ist noch nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt, ist aber nach OBERBECK's (32) Untersuchungen nicht mehr wahrscheinlich. Bei anderen Substanzen wie Alkohol, Lösungen von $CuCl_2$ und $CaCl_2$ in Alkohol, bei Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff ist die Erscheinung nicht merklich.

Nach DE HEEN (30) besitzt die Oberflächenschicht einen Ausdehnungscoefficienten, der bei allen Substanzen 1·608 mal so gross ist als derjenige der Flüssigkeit bei normaler Dichte.

Auch an der Grenze zweier Flüssigkeiten oder eines festen Körpers (1) und

jenigen Theilchen der Flüssigkeit ausüben würden, welche in einem Cylinder von dem Querschnitt Eins gelegen sind, der in der Richtung des Radius nach dem Innern der Flüssigkeit geht. H ist sehr viel kleiner als K und ist ausserdem, wie eine genaue Discussion zeigt, das Produkt aus einer Kraft in eine Länge a, also eine Arbeit und zwar die Molekular-Arbeit, welche geleistet wird, wenn sich die Schicht der Oberflächeneinheit von veränderlicher Dichte in homogene Flüssigkeit, wie sie im Innern vorhanden ist, verwandelt. Die Länge a ist von derselben Grössenordnung wie der Radius der Wirkungssphäre, also sehr klein. K ist eine Kraft selbst.

Die Grösse H hängt nur von den specifischen Eigenschaften der Flüssigkeit ab. Lassen wir von ihr allein die Capillaritätserscheinungen bestimmt sein, so machen wir stillschweigend eine Annahme über die Kräfte zwischen dem festen Körper und der Flüssigkeit und zwar diejenige, dass die Flüssigkeit den Körper vollständig benetzt, oder dass der Randwinkel φ, der Winkel, den das letzte an die Wand grenzende Element der Flüssigkeitsoberfläche mit derselben bildet, $0°$ beträgt, also gleichsam die Flüssigkeitsoberfläche stetig in die Wandfläche übergeht. Dies ist aber fast nie der Fall. Der Randwinkel φ ist bestimmt durch

$$\cos\varphi = \frac{\varepsilon}{H},$$

wo ε eine mit H gleichartige, aber von dem Stoff der Wand und der Flüssigkeit abhängende Constante ist. Je kleiner φ, um so vollkommener ist die Benetzung; für $\varphi = 0$ ist vollkommene Benetzung vorhanden. Der Winkel φ liegt bei reinem Glas und Wasser in Luft nach früheren Angaben zwischen 30—40°. Dann wird $\varepsilon = 0{\cdot}7—0{\cdot}8$, nach QUINCKE (29) und VOLKMANN (30) ist an der freien Oberfläche von Wasser, Alkohol, wässrigen und alkoholischen Salzlösungen gegen Wasser meist $\varphi = 0°$, so dass eine vollkommene Benetzung eintritt.

Man bezeichnet häufig H mit dem Namen Cohäsion, das Produkt aus H in das Molekulargewicht MH nach MENDELEJEFF als Molekularcohäsion. POISSON hat statt H den Quotient $a^2 = \frac{H}{s}$, wo s das specifische Gewicht ist, eingeführt. Dividirt durch den Radius einer Capillarröhre giebt a^2 die Steighöhe in derselben.

QUINCKE nennt a^2 die specifische, $\alpha = H/2$ die wirkliche Cohäsion; doch ist der Name Cohäsion für diese Grösse wenig passend, da dieselbe durchaus nicht direkt die Kraft misst, mit der zwei in einer Ebene aneinander stossende Flüssigkeitsmassen aneinander haften, sondern von dieser Grösse in höchst complicirter Weise abhängig ist. Es wäre daher besser, statt des Namens Cohäsion den Ausdruck Capillaritätsconstante einzuführen.

Treten zwei Flüssigkeiten 1 und 2 mit einander in Berührung, so lassen sich für ihre Grenzfläche Grössen K_{12}, α_{12}, H_{12} ermitteln, welche ebenso wie die Grössen K, α, H an der Grenze der Flüssigkeit und Luft die Phänomene bestimmen.

Hat man drei Flüssigkeiten 1, 2, 3 übereinander geschichtet, so ist streng, wie Lord RAYLEIGH (31) nachwies,

1. $$K_{13} = K_{12} + K_{23}$$

und angenähert

2. $$\sqrt{H_{13}} = \sqrt{H_{12}} + \sqrt{H_{23}}.$$

Setzt man als dritte Flüssigkeit Luft und macht $3 = 0$, so wird jedenfalls

3. $$H_{12} < H_1 - H_2.$$

Die Relation 1. ist durch die Versuche vollkommen bestätigt, nicht so die Gleichung 2, was wohl in den nicht ganz strengen Voraussetzungen, aus denen sie entwickelt ist, seinen Grund hat, wohl aber 3.

Sobald $\alpha_{12} \leqq \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$ ist, ist nach VOLKMANN (30) eine Grenze zwischen den beiden Flüssigkeiten vorhanden; ist aber $\alpha_{12} \geqq \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$, so mischen sich dieselben. Der Randwinkel an einer Glaswand, die man als die Flüssigkeit 2 betrachten kann, ergiebt sich aus

$$\cos\varphi = \frac{2\alpha_{12} - \alpha}{\alpha}.$$

K (2) hat für eine Reihe von Flüssigkeiten die unten folgenden Werthe; dabei ist vorausgesetzt, dass die Flüssigkeiten sich in einem Zustand befinden, der mit demjenigen des Aethers bei 0° und 1 Atmosphäre übereinstimmt, d. h. dass ihre Temperatur derselbe Bruchtheil ihrer kritischen und der Druck ein gleicher ihres kritischen ist, wie die absolute Temperatur 273° und 1 Atmosphäre von den kritischen Grössen des Aethers. Die angegebenen Werthe von K sind nicht als sehr genau zu betrachten, geben aber doch ein Urtheil über die Grössenordnung. —

Aether	1430 Atm.	Wasser	10700 Atm.	Kohlensäure	2820 Atm.
Alkohol	2400 „	Chloräthyl	2040 „	Methylacetat	2225 „
CS_2	2890 „	Schwefelige S.	3060 „	Diäthylamin	1500 „

Die folgenden Zahlen (3) beziehen sich auf Flüssigkeiten unter einem Druck von 1 Atmosphäre und gelten für 0°. Die zugehörigen Werthe von H in Milligramm-Millimetern stehen darunter.

	Aether	Alkohol	CS_2	H_2O
K Atmosphäre	1300	2400	2990	10500
H Milligrm.-Millim.	3·7	5·0	6·6	15·5.

Betrachtet man den Druck K genauer, so zeigt sich, dass dieser die Summe aller der Anziehungskräfte ist, welche auf die in einer Schicht von der Dicke der Wirkungssphäre an der Oberfläche gelegenen Moleküle wirken; die äussersten Theile dieser Schicht erfahren demnach kleinere Drucke als die inneren. Die Oberflächenschicht muss demnach eine geringere Dichte haben als die mehr im Innern gelegenen Theile. Dies hängt wieder damit zusammen, dass, sobald wir anziehende Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen annehmen, bei den Ueberführungen von Theilen aus dem Innern an die Oberfläche eine Arbeit geleistet werden muss. Die frühere Ansicht, dass die Oberflächenschicht dichter ist als das Innere der Flüssigkeit, dürfte nur noch wenig Anklang finden.

Jedenfalls besitzen die Flüssigkeitstheilchen der Oberflächenschicht ganz andere Eigenschaften als im Innern der Flüssigkeit, so zeigt sich z. B. beim Wasser eine Oberflächenzähigkeit, die sich nachweisen lässt, wenn man ebene Platten einmal im Innern der Flüssigkeit und dann in der Nähe der Oberfläche oder in dieser schwingen lässt; ob diese Zähigkeit von condensirten Luft- oder Staubtheilchen etc. herrührt, ist noch nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt, ist aber nach OBERBECK's (32) Untersuchungen nicht mehr wahrscheinlich. Bei anderen Substanzen wie Alkohol, Lösungen von $CuCl_2$ und $CaCl_2$ in Alkohol, bei Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff ist die Erscheinung nicht merklich.

Nach DE HEEN (30) besitzt die Oberflächenschicht einen Ausdehnungscoefficienten, der bei allen Substanzen 1·608 mal so gross ist als derjenige der Flüssigkeit bei normaler Dichte.

Auch an der Grenze zweier Flüssigkeiten oder eines festen Körpers (1) und

einer Flüssigkeit (2) müssen Dichtigkeitsänderungen auftreten, die, falls die Grösse K_{12} die Grösse K_2 überwiegt, Verdichtungen darstellen.

Zu beachten ist indess, dass bei den Capillarphänomenen nicht immer dieselben Theilchen die Grenzschicht bilden, sondern fortwährend in Folge der Molekularbewegung einzelne Moleküle dieselbe verlassen und andere in sie hineintreten.

WILHELMY (34) hat versucht, die Verdichtung in der Weise zu ermitteln, dass er den Verlust, den ein Körper in Wasser erfährt, experimentell bestimmte und ihn aus den gemessenen Dimensionen desselben berechnete. Die WILHELMY'schen Versuche ergaben dabei in der That eine Verdichtung, als aber RÖNTGEN (4), SCHLEIERMACHER (5), VOLKMANN (6) immer für denselben Körper (Gyps, Glimmer, Glas oder Kalkspath) einmal im Ganzen und dann nach grosser Zertheilung die specifischen Gewichte bestimmten, fanden sie stets dieselben Resultate, so dass also die Menge der verdichteten Substanz nicht sehr gross sein konnte. Dass indess verdichtete Wasserschichten auftreten, hat man auf andere Weise aus Capillaritätsphänomenen abzuleiten gesucht. So hat PLATEAU (7) aus den Versuchen von BÈDE (8) auf Wandschichten von 0·001 Millim. Dicke geschlossen und VOLKMANN (9) aus seinen eigenen Versuchen über die Steighöhe zwischen parallelen Platten und in verschieden weiten Röhren auf solche von 0·004 Millim. Dicke; ähnliches ergeben auch die Versuche von SIMON (10).

Dass keine Condensationen von Flüssigkeiten sich aus specifischen Gewichtsbestimmungen ergaben, lässt sich aus der Theorie der Molekularkräfte entwickeln (35), wenn man annimmt, dass die von der festen Wand ausgehenden Kräfte eine Schicht von der Dicke der Wirkungssphäre comprimiren. Bei Wasser werden sich auf einen Quadratcentimeter höchstens 25×10^{-8} Grm. condensiren, also eine verschwindend kleine Menge.

Wohl zu beachten ist, dass bei der Entwicklung der Theorie aller Capillarphänomene der Druck K aus der Rechnung herausfällt, dass also die Grösse H und der Randwinkel allein maassgebend sind.

Betrachten wir z. B. das Gleichgewicht in einer Capillarröhre, welche in ein weites mit einer Flüssigkeit vom spec. Gew. s gefülltes Gefäss getaucht ist und in welcher die Flüssigkeit in die Höhe steigt, so wirken auf die an ihrer untersten Oeffnung vom Querschnitte ω gelegene Schicht, die unter der äusseren Oberfläche um h, unter der inneren um h' gelegen ist, zwei Druckkräfte. Die eine, welche nach dem Innern der Capillarröhre gerichtet ist, ist gleich dem Druck der Flüssigkeitssäule bis zur äusseren Oberfläche, also $= \omega(sh + K)$. Von innen wirkt dagegen nahezu ein Druck $\omega\left(sh' + K - \frac{H}{R}\right)$, wenn R die Krümmung an der inneren Oberfläche darstellt. Zum Gleichgewicht ist daher nöthig, dass:

$$\omega(sh + K) = \omega\left(sh' + K - \frac{H}{R}\right),$$

oder die Steighöhe im Capillarrohr wird:

$$h' - h = \frac{H}{Rs},$$

d. h. unabhängig von K, und ebenso ist es in anderen Fällen.

Statt die Grösse H, welche die Arbeit einer Oberflächenenergie darstellt, zu betrachten, kann man auch die sogen. Oberflächenspannung einführen, deren numerischer Werth für die Längeneinheit gleich ist demjenigen der Oberflächenenergie für die Flächeneinheit.

Eine ausgespannte Flüssigkeits-Oberfläche sucht sich nämlich in Folge der Molekularkräfte zusammenzuziehen. Sie zeigt darin das Verhalten einer Kautschukmembran.

Indess sind zwei Unterschiede vorhanden, 1. ist die Spannung bei der Flüssigkeit in jedem Punkte nach allen Seiten gleich und 2. ist sie bei der Flüssigkeit unabhängig von der Grösse der Membran.

Bestimmung der Constanten. Um die Grössen H, a^2 und φ zu bestimmen, verfährt man in sehr verschiedener Weise.

1. Man ermittelt die Steighöhe h in einem kreisförmigen Capillarrohr vom Radius r, dann ist angenähert:

$$h = \frac{a^2}{r} \cos\varphi.$$

Ist $\varphi = 0$ und das Rohr nicht zu eng, so ist genauer

$$a^2 = rh\left(1 + \frac{1}{3}\frac{r}{h} - 0{\cdot}1284\frac{r^2}{h^2}\right).$$

Schiff (11) schlägt statt der obigen die folgende Formel vor:

$$h_c = h + \frac{\frac{r}{3} + \frac{f}{3}}{2},$$

dabei ist h_c die mit Rücksicht auf den Meniscus corrigirte Steighöhe, h die beobachtete und f die Höhe des Meniscus.

2. Man bringt auf eine horizontale Unterlage einen Tropfen der sie nicht benetzenden Flüssigkeit. Ist dann h die ganze Höhe desselben, h_1 der Abstand derjenigen Stelle von der Unterlage, an welcher der Tropfen am breitesten ist, so wird $h_1 = a$, $h = a\sqrt{1 + \cos\varphi}$.

3. Man bringt in die mit einem horizontalen Deckglas bedeckte Flüssigkeit eine Luftblase und bestimmt für diese die Grössen h und h_1, dann ist

$$h = 2h_1 = 2a.$$

4. Man bestimmt die Grösse der Tropfen, die von einem cylindrischen Stabe herabfallen und benutzt folgenden Satz: Ist das Gewicht eines Tropfens, der an einem benetzten Cylinder vom Umfang U hängt, gleich P, so ist

$$H = \frac{P}{U}.$$

So hat Quincke für geschmolzene Substanzen Werthe von H gefunden; indem er dann sie weiter auf eine von ihnen nicht benetzte Unterlage fallen und dort erstarren liess, konnte er aus ihren Dimensionen nach der Methode 2 auch leicht a^2 berechnen.

5. Man misst den Winkel φ direkt auf optischem Wege.

6. Auch wenn man die Zahl der Tropfen bestimmt, welche von einer bestimmten Flüssigkeitsmenge geliefert werden, kann man die Capillaritätsconstante nach obiger Formel berechnen. Statt die Tropfen direkt aus einem Capillarrohr abtropfen zu lassen, wie es Hagen, Dupré und Duclaux thaten, spannt de Heen (33) über eine kleine runde Oeffnung in einem Kartenblatt vier sehr feine Glasfäden. An diesem unter der Oeffnung befindlichen Quadrat bilden sich dann die abfallenden Tropfen stets unter denselben Bedingungen.

Im Anschluss an die obigen allgemeinen Betrachtungen geben wir im Folgenden eine Reihe der gefundenen numerischen Resultate.

Für Quecksilber (14) ergab sich die Capillarconstante a^2 unter 100° und über 100°.

$$a_t^2 = 3{\cdot}98(1 + 0{\cdot}00133\,t) \quad \text{und} \quad a_t^2 = 4{\cdot}050(1 + 0{\cdot}00143\,t).$$

Für Quecksilber ist es fast unmöglich, genaue Werthe der Capillaritätsconstanten zu erhalten, indem sich dieselben schon wenige Sekunden, nachdem das Quecksilber an der Luft als Tropfen oder in einer Capillarröhre gestanden, verändern.

Für φ findet man etwa 45°, für a etwa 2·6—2·7 Millim. im Mittel. Versuche von QUINCKE (16) zeigten gleichfalls grosse Schwankungen. Wie weit die Zahlen von einander abweichen, mögen folgende Angaben zeigen. Es ist

nach	φ	a
YOUNG	40°	
LAPLACE	24° 12′	
GAY LUSSAC	45°	2·55
POISSON	45° 40′	
BRAVAIS	35° 58′	2·554
BOHNENBERGER	56°	
DANGER	37° 52′	2·59
DESAINS	41° 56·3′	2·62—65
HAGEN		2·65—2·62
BÈDE		2·66.

Wir geben im Folgenden die Werthe, die QUINCKE für eine Reihe von geschmolzenen Substanzen ermittelt hat, und zwar sind die in Tabelle II nach der Methode 2., die in Tabelle I nach der Methode 4. gefunden worden, dabei bedeutet σ_0 das specifische Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur, σ aber bei der Schmelztemperatur und zwar berechnet aus σ_0 und dem Ausdehnungscoefficienten, so dass σ nur angenähert richtig sein kann.

Tabelle I (36).

Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper

No.	Substanz	Schmp.	σ_0	σ	α Milligrm.	a^2 □ Millim.	a Millim.
1	Platin	(2000°)	20·033	18·915	169·04	17·86	4·227
2	Palladium	(1950°)	11·4	10·8	(136·4)	25·26	5·026
3	Gold	(1200°)	18·002	17·099	100·22	11·71	3·423
4	Zink (in CO_2)	360°	7·119	6·900	87·68	25·42	5·042
5	Zink (in Luft)	360°	7·119	6·900	82·79	24	4·899
6	Cadmium (in CO_2)	320°	8·627	8·394	70·65	16·84	4·103
7	Zinn	230°	7·267	7·144	59·85	16·75	4·094
8	Quecksilber	—40°	13·596		58·79	8·646	2·941
9	Blei (in CO_2)	330°	11·266	10·952	45·66	8·339	2·887
10	Silber	1000°	10·621	10·002	42·75	8·549	2·923
11	Wismuth (in CO_2)	265°	9·819	9·709	38·93	8·019	2·831
12	Kalium (in CO_2)	58°	0·865		(37·09)	85·74	8·768
13	Natrium (in CO_2)	90°	0·972		25·75	52·97	7·278
14	Antimon (in CO_2)	432°	6·620	6·528	24·92	7·635	2·764
15	Borax	(1000°)	2·6	2·5	21·60	17·28	4·254
16	Natriumcarbonat	(1000°)	2·509	2·45	20·96	17·11	4·136
17	Natriumcarbonat			2·041	18·25	17·88	4·23
18	Phosphorsalz	1200°	2·502	2·45	20·57	16·69	4·098
19	Chlorsilber		5·55	5·5	19·01	6·911	2·629
20	Glas	1100°	2·452	2·380	18·09	15·21	3·899
21	Kaliumcarbonat	1200°	2·300	2·2	16·33	14·82	3·846
22	Kaliumcarbonat			2	16·33	16·33	4·04
23	Chlorcalcium		2·219	2·15	15·31	14·24	3·774

No.	Substanz	Schmp.	σ_0	σ	α	a^2	a
	Capillaritäts-Constanten geschmolzener Körper						
					Milligrm.	□ Millim.	Millim.
24	Chlorlithium		1·998		12·07	12·10	3·478
25	Chlornatrium		2·092	2·04	11·63	11·40	3·377
26	Borsäure	(1300°)	1·83	1·75	10·69	12·22	3·495
27	Kaliumnitrat	339°	2·059	2·04	9·954	9·759	3·124
28	Chlorkalium		1·932	1·870	9·516	10·18	3·19
29	Wasser	0°	1		8·79	17·58	4·193
30	Selen	217°	4·3	4·2	7·180	3·419	1·849
31	Brom	—21°	3·187	3·25	6·328	3·895	1·973
32	Schwefel	111°	2·033	1·966	4·207	4·280	2·068
33	Phosphor (in CO_2) . .	43°	1·986	1·833	4·194	4·575	2·140
34	Wachs	68°	1·833		3·40	7·061	2·657

Tabelle II (37).

No.	Substanz	Schmp.	σ_0	σ	α	a^2	a
	Capillaritäts-Constanten geschmolzener Körper						
					Milligrm.	□ Millim.	Millim.
1	Gold	1200°	18·002	17·099	131·5	15·39	3·923
2	Gusseisen (Kupferhammer)	1200°		7·5	101·7	27·14	(5·21)
3	Gusseisen (Carlshütte) . .			7·5	96·81	25·81	(5·08)
4	Silber*)	1000°	10·621	10·002	79·75	15·94	3.993
5	Kupfer	1090°	8·95	8·2	59·2	14·44	3·8
6	Lithiumcarbonat . . .		2·111	1·787	15·54	17·39	4·17
7	Natriumcarbonat . . .		2·509	2·041	16·58	16·24	4·03
8	Kaliumcarbonat		2·267	2	14·82	14·82	3·85
9	Natriumsulfat		2·66	2·104	18·56	17·64	4·2
10	Kaliumsulfat		2·66	2·1	16·73	15·92	3·99
11	Natriumsulfat			2·104	18·55	17·64	4·20
12	Kaliumsulfat			2·1	18·11	17·25	4·15
13	Natriumnitrat		2·26	1·878	8·03	8·55	2·92
14	Kaliumnitrat		2·087	1·702	7·11	8·35	2·89
15	Chlorlithium		1·998	1·515	6·46	8·53	2·92
16	Chlornatrium		2·16	1·612	6·78	8·41	2·90
17	Chlorkalium		1·995	1·612	7·06	8·76	2·96
18	Chlorcalcium		2·205	2·120	10·07	9·49	3·08
19	Chlorstrontium		2·960	2·770	11·33	8·18	2·86
20	Chlorbarium		3·851	3·700	15·34	8·29	2·88
21	Chlorsilber		5·55	5·3	21·68	8·18	2·86
22	Bromnatrium		3·079	2·448	5·00	4·08	2·02
23	Bromkalium		2·415	2·199	4·93	4·49	2·12
24	Bromsilber		6·425	6·2	12·4	4	2
25	Jodkalium		3·076	2·497	6·04	4·84	2·20
26	Rohrzucker	160°	1·606	1·6	6·82	8·53	2·92
27	Traubenzucker		1·39	1·3	5·85	9	3
28	Pectinzucker	160°				9·18	3·03
29	Wallrath	44°		0·842	3·32	7·89	2·81
30	Paraffin	54°		0·766	3·16	8·14	2·85
31	Borsäure	1700°		1·75	8·631	9·865	3·141

*) In einer späteren Notiz giebt QUINCKE (N. Cim. [2] XII, pag. 235—238, 1882) bei reinem geschmolzenem Silber $a = 86·64$ Milligrm., $a^2 = 17·320$ □ Millim. an.

Die Vergleichung der beiden Tabellen lässt ersehen, bis zu welchem Grade die Werthe von α und α^2 als wirklich mit Sicherheit bestimmt angesehen werden können. In vielen Fällen ist die Uebereinstimmung eine befriedigende, in anderen wie beim Golde weichen die Werthe dagegen beträchtlich von einander ab.*) Der im Folgenden angegebene, von QUINCKE für Temperaturen nahe dem Schmelzpunkte abgeleitete Satz, dass alle geschmolzenen Substanzen specifische Capillaritätsconstanten zeigen, die sich nahezu wie 1:2:3 etc. verhalten und Multipla von 4·3 sind, kann daher nur angenäherte Gültigkeit besitzen. Im Speciellen ergiebt sich:

1. Geschmolzene Substanzen von ähnlicher Constitution haben dieselbe specifische Capillaritätsconstante.

2. Setzen wir die specifische Capillaritätsconstante des Quecksilbers gleich Eins, so ist dieselbe bei Verbindungen für
   a) Wasser, Carbonate, Sulfate (wahrscheinlich auch Phosphate) = 2.
   b) Nitrate, Chloride, Zuckerarten, Fette = 1.
   c) Bromide und Jodide = $\frac{1}{2}$.

Bei Elementen
   a) Selen, Brom, Schwefel, Phosphor = $\frac{1}{2}$.
   b) Bei Wismuth, Antimon = 1.
   c) Platin, Gold (nach der ersten Tabelle würde Gold in die folgende Gruppe gehören), Silber, Kadmium, Zinn, Kupfer = 2.
   d) Zink, Eisen, Palladium = 3.
   e) Natrium = 6.

Ist obiger Satz von QUINCKE streng gültig und nimmt man an, dass die Abhängigkeit der Molekularkräfte von der Masse und der Entfernung für alle Körper die gleiche ist, so folgt daraus, dass in der Oberflächenschicht, deren Dichte nicht constant ist, bei verschiedenen Substanzen Massen enthalten sind, die sich wie die Zahlen 1, 2, 3 etc. verhalten.

Für die Steighöhen in demselben Capillarrohre fand PISATI (17) für einmal geschmolzenen Schwefel und solchen, der über 2 Stunden auf 300° C. erhalten war:

Temp.	Cap. Steighöhe Ursprünglicher Schwefel	Cap. Steighöhe Modificirter Schwefel	Temp.	Cap. Steighöhe Ursprünglicher Schwefel	Cap. Steighöhe Modificirter Schwefel
125·6°	6·63 Millim.	7·84 Millim.	162·6°	8·00 Millim.	8·57 Millim.
135·6°	6·41 „	7·97 „	163·6°	8·51 „	8·66 „
145·6°	6·24 „	7·98 „	165·6°	8·96 „	8·87 „
155·6°	6·04 „	8·06 „	168·6°	9·48 „	—
158·6°	6·13 „	8·13 „	170·6°	9·70 „	9·93 „
159·6°	6·45 „	—	175·6°	9·45 „	10·19 „
160·6°	6·95 „	8·36 „	180·6°	8·79 „	9·10 „
161·6°	7·54 „	—	190·6°	8·09 „	8·05 „

Für eine Reihe von Alkoholen und anderen organischen Verbindungen liegen folgende Messungen für α vor, diese Zahlen dürften indess alle nur angenähert richtig sein.

*) Eine viel grössere Uebereinstimmung ist auch nicht zu erwarten. Die Bestimmung der Capillaritätsconstante gehört zu den allerschwierigsten Aufgaben, worauf vor Allen auch QUINCKE hingewiesen hat.

	MENDELEJEFF (19)	BÈDE (20)	WILHELMY (21)
Aethylalkohol	2·43	2·42	—
Methylalkohol	2·36	2·34	2·32
Amylalkohol	2·44	2·43	2·43
Essigsäure	2·96	2·95	2·97
Buttersäure	2·78		—
Valeriansäure	2·70		—
Essigs. Aethyl	2·55		2·56
Butters. Aethyl	2·55		
Ameisens. Amyl	2·61		
Essigs. Amyl	2·61		
Butters. Amyl	2·62		
Valerians. Amyl	2·60		
Bittermandelöl	4·16		
Cuminol	3·67		
Oxals. Aethyl	3·33	3·11	
Essigs. Anhydrid	3·30		
Milchsäure	3·94		
Salicylige Säure	4·77		
Methylsalicyl-S.	4·11		
Benzol	2·83	2·70	3·00
Toluol	2·85		

	MENDELEJEFF (19)	BÈDE (20)	WILHELMY (21)
Xylol	2·75		
Cymol	2·85		
Amylen	1·75		
Cetan	2·76		
Bromäthyl	2·44	2·52	
Chloräthyl		1·98	
Jodäthyl	2·91	2·84	
Chloramyl	2·45		
Bromamyl	2·60		
Jodamyl	2·88		
Benzoes. Methyl	3·88		
Benzoes. Aethyl	3·67		
Benzoylchlorid	4·07		
Aethyl-Amyläther	2·34		
Aceton	2·46	2·49	2·58
Ameisens. Aethyl	—	2·63	
Essigs. Methyl	—	2·58	
Chloroform	—	2·81	
Aethylenchlorid	—	3·26	
Aether (BRUNNER)	1·80	1·89	1·81

Aus diesen Daten lassen sich für den Capillaritätscoefficienten α folgende in vielen Fällen gültige Sätze ableiten.

1. Aufnahme von C, O und von C = O in das Molekül erhöht den Werth von α, Aufnahme von H erniedrigt ihn. Ferner erhöht denselben Aufnahme von O unter gleichzeitiger Abgabe von H und ebenso Aufnahme von Cl, Br, S bei gleichzeitiger Abgabe von H. Aufnahme von nCH_2 verändert bei Verbindungen derselben Reihe α nicht. Aufnahme von O unter Aufnahme oder Abgabe von nCH_2 erhöht α. Isomere Verbindungen zeigen nur bei gleichem chemischen Charakter gleiche Werthe von α.

Aus der Reihe der Fettsäuren fand nach weiteren sehr genauen Messungen RODENBECK (38) für

	a^2	a	Δa
Ameisensäure	6·3531	2·5205	
Essigsäure	6·1873	2·4914	0·030
Propionsäure	6·0549	2·4606	
Buttersäure, normal	5·8807	2·4250	0·036
Valeriansäure	5·7393	2·3757	0·029.

Beim Uebergang von einem Glied der Reihe zum nächst höheren wächst also a um etwa gleich viel.

Für eine Reihe von Flüssigkeiten hat SCHIFF (11) die Capillaritätsconstanten bei gewöhnlicher Temperatur t und beim Siedepunkt T bestimmt und folgende Werthe für a^2 gefunden; d bedeutet die Dichte.

	t	a_t^2	d_T	T	a_T^2	α_T
Methylalkohol	7·3	0·012	0·7475	64·2	5·107	1·909
Aethylalkohol	5·5	5·456	0·7381	78·0	4·782	1·765
Propylalkohol	5·8	6·223	0·7365	97·05	4·753	1·750

	t	a_t^2	d_T	T	a_T^2	α_T
Isopropylalkohol*) .	5·3	5·780	0·7413	81·1	4·592	1·702
Choroform . . .	8·0	3·874	1·4081	60·6	3·242	2·280
Tetrachlorkohlenstoff	7·4	3·600	1·4802	75·2	2·757	2·040
Aethylenchlorid . .	8·0	5·499	1·1576	83·2	4·198	2·430
Benzol	6·7	6·968	0·8111	79·85	5·33	2·161
Toluol	5·8	7·038	0·7780	109·8	4·786	1·346
Xylol**)	5·0	7·026	0·7559	141·1	4·430	1·675
Metaxylol	4·0	6·990	0·7571	139·2	4·437	1·680
Paraxylol***) . . .	4·0	7·018	0·7543	138·1	4·416	1·665
Paracymol	3·4		0·7248	176·2	3·853	1·346

Folgende Werthe erhielt SCHOLZ (22) aus Versuchen über Steighöhen und Abreissen von Platten.

	Spec. Gew. σ	Spec. Coh. a^2	α
		□ Millim.	Milligrm.
Schwefeläther . . .	0·7348	3·17	1·165
Salpeteräther . . .	0·8352	3·795	1·584
Essigäther	0·8604	3·891	1·674
Butteräther	0·8349	3·94	1·644
Chloräther	0·8307	3·762	1·563
Rumäther	0·8505	3·896	1·657
Ameisenäther . . .	0·8631	3·902	1·684
Melonenäther . . .	0·8575	3·689	1·581
Erdbeeräther . . .	0·8617	3·830	1·650
Galläpfeltinctur . .	0·9548	4·933	2·355
Zweif. oxals. Kali .	1·0245	5·727	2·934
Kaliumeisencyanür .	1·0620	6·042	3·207
Kaliumeisencyanid .	1·0536	6·12	3·325
Schwefels. Ammoniak	0·9774	5·96	2·912
Chlorammonium . .	1·0239	6·442	3·298
Essigs. Baryt . . .	1·0282	9·149	4·705
Brunnenwasser . .	1	8·494	4·242

Für die Capillaritätsconstante α_{12} und α verschiedener Flüssigkeiten gegen Luft und Quecksilber fand G. QUINCKE (23) folgende Werthe.

Verschiedene Flüssigkeiten	Vom Procentgehalt	Vom spec. Gew.	Capillarconstanten: Gegen Luft α	Capillarconstanten: Gegen Quecksilber α_{12}
			Milligrm.	Milligrm.
Chlorwasserstoff . .	37·8	1·1865	8·004	40·88
„ „ „ . .	12·7	1·0615	8·327	40·77
„ „ „ . .	0·03	1·0084	8·586	38·41
Ammoniak	12·83	0·9487	7·242	45·50
„	4·78	0·9798	7·623	44·99
„	0·496	0·9976	8·541	45·66
Chlorkalium . . .	13·89	1·0931	8.847	42·66

*) Vielleicht nicht vollständig rein.
**) Fast ausschliesslich Orthoxylol.
***) Fast ausschliesslich.

Verschiedene Flüssigkeiten	Capillarconstanten Vom Procentgehalt	Vom spec. Gew.	Gegen Luft α	Gegen Quecksilber α_{12}
			Milligrm.	Milligrm.
Chlornatrium . . .	21·09	1·1574	9·401	42·66
Wasser	100	1	8·253	42·58
Alkohol	100	0·7906	2·599	40·71
Glycerin	100 (?)	1·2535	7·348	42·29
Salpetersäurehydrat .	33·39	1·2068	8·021	(28·05)
„ „ „ .	15·30	1·0915	8·418	32·73
„ „ „ .	2·08	1·0110	8·568	35·55
Schwefelsäurehydrat .	44·59	1·3473	8·766	33·20
„ „ „ .	6·57	1·0430	8·570	35·17
Quecksilber . . .	100	13·543	55·03	0

Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung von Mischungen und Lösungen.

Wie für einfache Flüssigkeiten eine Grösse H existirt, so ist dies auch für Flüssigkeitsgemische der Fall; gilt H für das Gemisch mit der Dichte ρ, H_1 und H_2 für die Componenten des Gemisches, sind u_1 und u_2 die Bruchtheile der Flüssigkeiten I und II in dem Gemisch und sind deren Dichten ρ_1 und ρ_2, so ist nach VOLKMANN (24) für nicht bei der Mischung sich zusammenziehende Flüssigkeiten

$$H = u_1^2 H_1 + u_1 u_2 (H_{12} + H_{21}) + u_2^2 H_2,$$
$$\alpha = u_1^2 \alpha_1 + 2 u_1 u_2 \alpha_{12} + u_2^2 \alpha_2,$$
$$\rho a^2 = u_1^2 \rho_1 a_1^2 + 2 u_1 u_2 \sqrt{\rho_1 \rho_2}\, a_{12}^2 + u_2^2 \rho_2 a_2^2$$
$$\alpha_{12} = \tfrac{1}{2} H_{12}, \quad a_{12}^2 = \frac{H_{12}}{\sqrt{\rho_1 \rho_2}}.$$

Kennt man demnach α_1 und α_2 für irgend zwei Flüssigkeiten und das α für irgend ein Gemisch, so kann man den Werth von α für jedes andere Gemisch berechnen.

α_{12} giebt ein Maass für die Anziehung der Theilchen der verschiedenen Flüssigkeiten auf einander. Für mischbare Flüssigkeiten muss stets

$$\alpha_{12} \geqq \tfrac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$$

sein.

Die obige Gleichung hat VOLKMANN (24) an Beobachtungen von RODENBECK, GAY-LUSSAC und sich selbst geprüft und eine befriedigende Uebereinstimmung gefunden, was auch nach der mathematischen Form der Gleichungen zu erwarten war, ohne dass doch in dieser Uebereinstimmung eine Stütze für die Richtigkeit der Theorie gefunden werden kann.

Nach Versuchen von QUINCKE an Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mischbar sind, geht stets diejenige, welche die kleinste Oberflächenspannung α besitzt, an die Oberfläche.

Bei einer Salzlösung müsste, da die Oberflächenspannung des geschmolzenen Salzes grösser ist als die des Wassers, das Wasser sich an die Oberfläche begeben. In der That liegen bei Salzlösungen die Grössen α nicht allzuweit von der des Wassers ab, sinken aber in einigen Fällen beträchtlich unter dieselbe bis zu 6 und 5·2, während die kleinsten bei reinem Wasser nach längerer Zeit nach der Bildung der Oberfläche von QUINCKE gefundenen Werthe nur 7·9 bis 7·3 betrugen. Aus etwaigen Dissociationsvorgängen in der Salzlösung unter Bildung von freier Säure lassen sich die Phänomene nicht ableiten. Ebenso spricht

das Verhalten von Mischungen von Wasser und Alkohol gegen die Bildung einer Oberflächenschicht aus derjenigen Substanz, welche den kleinsten Werth von α besitzt. Eine Ausbildung solcher Oberflächenschichten ist bei mischbaren Flüssigkeiten aber schon wegen der molecularen Bewegung nicht wahrscheinlich, da diese stets Theilchen aus dem Innern in die Oberflächenschicht und umgekehrt aus dieser in das Innere führen. Die Verhältnisse gestalten sich also weit complicirter, als man gewöhnlich anzunehmen geneigt ist. Die Concentration ist aber jedenfalls in der Oberflächenschicht eine ganz andere, als in den weiter nach innen gelegenen Schichten, indem ja die Theilchen je nach ihren specifischen Eigenschaften in Folge der Molekularbewegung verschieden weit nach der Oberfläche sich hin bewegen.

Für eine grosse Anzahl von Lösungen hat QUINCKE (39) die Capillaritätsconstanten ermittelt und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Mit Ausnahme von Lösungen von flüchtigen Substanzen wie Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Ammoniak, bei denen die Capillaritätsconstante α mit zunehmender Concentration abnimmt, wächst dieselbe mit der Concentration und zwar nahezu proportional dem Salzgehalt.

Aequivalente Mengen der Chloride in gleichen Mengen Wasser und Alkohol gelöst geben Lösungen von nahezu gleichen Constanten (α) (bestimmt in flachen Luftblasen) und α, und es wächst α und (α) proportional der Zahl m der gelösten Aequivalente in 100 Aequivalenten Lösungsmittel, so dass für die Chloride

in Wasser $\alpha = 8{\cdot}30 + 0{\cdot}1870\, m, \quad (\alpha) = 7{\cdot}35 + 0{\cdot}1783\, m,$

in Alkohol $\alpha = 2{\cdot}336 + 0{\cdot}1097\, m.$

Bei wässrigen Lösungen von Magnesiumsulfat, Natriumsulfat und Kaliumcarbonat gelten vielleicht ähnliche Relationen, bei anderen Salzen nicht. Allgemein ist der Satz also jedenfalls nicht, VOLKMANN (30) will ihn auf einzelne Gruppen beschränken.

Weniger als die Constante α ist a^2 von der Concentration abhängig, sie nimmt bei wässrigen Lösungen mit Ausnahme von NH_4Cl mit derselben ab. Im Allgemeinen ist die Aenderung bei grossem Salzgehalt kleiner als geringem; bei $MgCl_2$ und K_2CO_3 nimmt bei sehr hohem Salzgehalt a^2 wieder ab, am grössten sind die Aenderungen bei Salzen mit grossem Aequivalentgewichte. Bei den alkoholischen Lösungen der Chloride mit kleinem Aequivalentgewicht (LiCl etc.) zeigt sich sogar eine Zunahme.

Der Grenzwinkel ist bei Salzlösungen nach QUINCKE etwa 30°, während VOLKMANN wenigstens für einige derselben eine vollständige Benetzung fand.

Die für Flüssigkeitsgemische geltende Formel wendet VOLKMANN auch auf Lösungen an und berechnet aus einer Reihe von Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate α_{12} und α_2 (der Index 1 bezieht sich auf das Wasser, der Index 2 auf das Salz), indem er für die Salze annimmt, dass sie im wasserfreien Zustande in den Lösungen vorhanden seien, obgleich wir durch andere Untersuchungen, wie über Dampfspannungen etc., für viele derselben das Gegentheil wissen. Wenn er trotzdem Uebereinstimmung zwischen der Theorie und den Versuchen findet, so hat das seinen Grund in der Anwendung der verdünnten Lösungen, bei denen die Uebereinstimmung nicht geändert wird, mag das Salz als Hydrat vorhanden sein oder nicht, so dass seine Angaben nicht ganz einwurfsfrei sind. Ueberhaupt dürfte es fraglich sein, ob bei der grossen Schwierigkeit der Versuche und den für die verschiedenen Concentrationen ziemlich nahe aneinanderliegenden Werthen von α_1 eine Bezeichnung von α_2 möglich ist.

Wir geben im folgenden die von VOLKMANN (30) aufgestellten Tabellen für α_{12} und α_2. (α_2) bedeutet die von QUINCKE aus Beobachtungen an geschmolzenen Salzen berechneten Capillaritätsconstanten. Die in Klammer gesetzten Zahlen sind die weniger sicheren.

	σ	α_{12}	α_2	(α_2)
$BaCl_2$	3·879	10·6	15	15·3
$SrCl_2$	3·054	10·3	30	11·3
$CaCl_2$	2·219	10·7	28	10·1 (15·3)
KCl	1·95	9·55	13	7·1 (9·5)
$NaCl$	2·15	10·4	22	6·8 (11·6)
K_2CO_3	2·339	9·5	30	16·3
Na_2CO_3	2·500	10·1	12	18·3 (21·0)
K_2SO_4	2·66	10·6	—	16·7
Na_2SO_4	2·62	10·2	10	18·6
KNO_3	2·06	8·6	8	7·1 (10·0)
$NaNO_3$	2·20	9·0	12	8·0.

In allen Fällen ist hier $\alpha_{12} < \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$.

Diese Verbindungen theilt VOLKMANN in folgende Gruppen, für deren jede die von QUINCKE (39) angegebene Gleichung gilt: $\alpha = \text{Const.} + x \cdot m$.

Die Constante setzt VOLKMANN $= 7·4$.

	Aeq.	x		Aeq.	x
$BaCl_2$	20·8	0·174	K_2SO_4	174	0·153
$SrCl_2$	158·5	0·187	Na_2SO_4	142	0·152
$CaCl_2$	111	0·204	$MgSO_4$	120	0·133
$MgCl_2$	95	0·197	$2KNO_3$	202	0·105
$2KCl$	149	0·159	$2NaNO_3$	170	0·111
$2NaCl$	117	0·181	K_2CO_3	138	0·194
$2NH_4Cl$	107	0·130	Na_2CO_3	106	0·112.

Eine Ausnahme macht Na_2CO_3 und K_2CO_3.

Trägt man als Abscissen den Salzgehalt S, als Ordinaten a^2 oder α auf, so ergeben sich für die resultirenden Curven folgende Sätze:

I. Curven für a^2.

1. Die Curven einer Gruppe schneiden sich nicht.

2. Die Curven einer Gruppe, welche grösseren Werthen von a^2 entsprechen, scheinen stärker gekrümmt.

3. In den Gruppen: ($BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$), ($2KCl$, $2NaCl$), ($2KNO_3$, $2NaNO_3$) hat der Stoff mit kleinerem Aequivalentgewicht einen grösseren Werth a^2.

In den Gruppen: (K_2SO_4, Na_2SO_4), (K_2CO_3, Na_2CO_3) hat der Stoff mit kleinerem Aepuivalentgewicht einen kleineren Werth a^2.

II. Curven für α.

1. Die Curven einer Gruppe schneiden sich nicht.

2. Die Curven einer Gruppe, welche näher der α-Achse kommen, sind concav gegen die α-Achse, die, welche näher der S-Achse kommen, sind concav gegen die S-Achse.

3. In jeder Gruppe kommt den Stoffen mit kleinerem Aequivalentgewicht ein grösserer Werth von α zu.

4. Die Curven einer Gruppe, welche eine grössere Cohäsion darstellen, weisen auch einen grösseren Zahlenwerth für α auf.

Eine Ausnahme von diesen vier Sätzen macht die Gruppe (K_2CO_3, Na_2CO_3).

Bei Gemengen von Alkohol und Wasser fand RODENBECK (38) bei 17·5° folgende Werthe. (p bezeichnet die Volumenprocente Wasser, s das specifische Gewicht)

p	0·2	12	20	27	35	44	49	54
s	0·800	0·840	0·860	0·880	0 900	0·920	0·930	9·940
a^2	5·00	6·09	6·26	6·43	6·56	6·74	6·78	7·07
p	60	68	77	86	100			
s	0·950	0·960	0·970	0·980	0·998			
a^2	7·42	7·87	8·70	10·17	14·64.			

QUINCKE (39) fand, wenn S den Gehalt an wasserfreiem Alkohol in 100 Thln. Wasser bedeutet,

S	0	1·19	9·84	111·08	∞
s	1·000	0·9973	0·9852	0·9110	0·7904
a^2	16·83	13·77	10·29	6·21	5·80.

Hierbei ist zu beachten, wie sehr schon kleine Mengen von Alkohol die Capillaritätsconstante des Wassers erniedrigen.

Messungen für die Capillarconstanten von verschiedenen Gemischen von fast ohne Contraction mischbaren Flüssigkeiten sind ebenfalls von RODENBECK (38) angestellt worden. Er fand, dass, wenn d, d_1, d_2 die Dichten, C, C_1, C_2 die Capillaritätsconstanten der ungemischten Substanzen und des Gemisches sind, wird

$$C = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{d_2 - d_1}(d - d_1).$$

Diese Gleichung bestätigt sich an Gemengen von

Alkohol : Chloroform und Aether : Chloroform.

Für die Abhängigkeit der Steighöhe von der Temperatur folgt aus der Theorie von LAPLACE und POISSON für vollkommen benetzende Flüssigkeiten, dass die Gestalt der freien Oberfläche dieselbe für alle Temperaturen bleibt, und dass die Anziehung einer Flüssigkeit auf sich selbst proportional der Dichte sei.

Dann müssten aber die Steighöhen sich wie Dichten der Flüssigkeiten verhalten. Dies wird aber nicht durch die Erfahrung bestätigt, sondern die Steighöhen nehmen weit schneller als die Dichten ab.

Dem Dichtemaximum des Wassers entspricht kein Maximalwerth der Grösse a^2.

Die Capillaritätsconstante a^2 lässt sich darstellen durch eine Gleichung $a_t^2 = a_0^2(1 - \alpha t + \beta t^2 \ldots)$, wo t die Temperatur, α, β, .. Constante sind.

BRUNNER bricht die Reihe mit αt ab, während FRANKENHEIM und SONDHAUSS sie bis βt^2 fortführen, es ist dann z. B. für Wasser $\alpha = 0·0017940$, $\beta = 0·00000093$.

Aus der Gleichung $a_t^2 = a_0^2(1 - \alpha t)$ würde folgen, dass für eine bestimmte Temperatur $t = \frac{1}{\alpha}$ die Steighöhe in einem Capillarrohre Null wird und für höhere Temperaturen eine Depression eintritt. Das hat WOLF (12) bestätigt, er fand, dass bei etwa 190° die Steighöhe des Aethers Null und seine Oberfläche eben ist, und dann erstere negativ, letztere convex wird. Ein ähnliches Resultat ergiebt sich für Naphta.

Auch Wasser, das in Röhren bis 200—300° erhitzt wurde, zeigte erst einen concaven, dann einen ebenen, endlich einen convexen Meniscus. Analoges hat CLARKE (13) an schwefliger Säure beobachtet, die bei 69° in einem in ein weiteres Rohr eingesetzten Capillarrohre innen und aussen gleich hoch stand.

Aehnliche Erscheinungen lassen sich bei allen Körpern beobachten, die man bis zum kritischen Punkt erhitzt.

Für α und β liegen eine Reihe von Bestimmungen vor, so fand BRUNNER für

Wasser $\alpha = 0{\cdot}00187$ Aether $= 0{\cdot}00523$ Olivenöl $= 0{\cdot}00140$

FRANKENHEIM und SONDHAUSS (43) geben folgende Werthe:

	$\alpha 10^5$	$\beta \times 10^8$		$\alpha 10^5$	$\beta \times 10^8$		$\alpha 10^5$	β
Wasser	179	93	Citronenöl	201	339	Aether	470	—
Essigsäure	123	100	Steinöl	255	303	Schwefelkohlenstoff	198	—
Schwefels.	181	1120	Terpentin	221	171			
Aetzkali	47	218	Alkohol	192	845			

WOLF giebt bei Wasser zwischen den Temperaturen t und t_1, α und β folgende Werthe:

t	t_1	$\alpha 10{\cdot}5$	β	t	t_1	$\alpha 10^5$	$\beta 10^8$
0	8	194	0	0	25	1818	416
13	25	186		6	82·3	182	—

Andere fanden für:

Schwefelkohlenstoff.

$t =$	−3·1	−1·5	−0·8	−0·3	8·2	12·7	17·5
$\alpha =$	3·3	3·4	3·6	3·5	3·7	3·8	3·7
$t =$	18·7	23·0	30·2	33·5	40·7	43·0	
$\alpha =$	3·7	3·8	4·3	4:4	4·4	5·0.	

Chloroform.

$t =$	3·7	10·0	20·5	28·2	34·0	41·0
$\alpha =$	1·6	2·2	3·4	3.8	4·7	5·3.

Die Aenderungen der Capillaritätsconstanten einer Reihe organischer Flüssigkeiten mit der Temperatur hat DE HEEN (33) bestimmt. Die folgende Tabelle enthält unter π die aus Steighöhen, unter ν die aus der Zahl abfallender Tropfen erhaltenen Aenderungscoefficienten c in der Gleichung $H_t = H_0(1 - ct)$.

	π	ν		π	ν
Methylpropionat	0·00357	0·00350	Propylvalerat	0·00248	0·00293
Aethylpropionat	0·00350	0·00342	Butylvalerat	0·00314	0·00280
Propylpropionat	0·00329	0·00304	Butylbutyrat	0·00298	0·00288
Aethylbutyrat	0·00335	0·00324	Amylbenzoat	0·00220	0·00205
Methylvalerat	0·00336	0·00321	Methylbenzoat	0·00226	0·00231.

Zu den Capillaritäts-Phänomenen sind auch die Ausbreitungserscheinungen zu zählen.

Tritt ein fester Körper mit zwei Flüssigkeiten in Berührung und übersteigt die Spannung der Trennungsfläche des festen Körpers an der einen Flüssigkeit die Summe der Spannungen der beiden andern Grenzflächen, so zieht sich die erste von selbst zu einem Tropfen zusammen, und die zweite breitet sich über die ganze Oberfläche aus.

Ist die eine der beiden Flüssigkeiten Luft, die andere eine tropfbare Flüssigkeit, so bildet diese, falls sie der ersten der beiden obigen Flüssigkeiten entspricht, Tropfen, falls sie der zweiten entspricht, breitet sie sich über die ganze Oberfläche aus.

Es ist z. B. die Spannung an der Trennungsfläche von Luft und Wasser grösser als die Summe der Spannungen an derjenigen von Luft und Oel und Oel und Wasser; ein Oeltropfen kann daher auf einer Wasseroberfläche nicht im Gleichgewicht sein, sondern er verflacht sich mehr und mehr, bis er das Wasser in grosser Ausdehnung bedeckt. Der Process geht so lange fort, bis das Oel so dünn ist, dass es seiner Dicke nach nur noch wenige Molekule enthält, daher nicht mehr die Eigenschaften einer Flüssigkeitsmasse besitzt.

Bringt man in einander lösliche Flüssigkeiten auf einander, so treten höchst beachtenswerthe Phänomene auf.

Ein Tropfen Alkohol auf Wasser gebracht erniedrigt an der betreffenden Stelle die Oberflächenspannung von 8·5 auf 2·6, das Wasser sucht sich dabei ringsherum zusammenzuziehen und die dabei eingetretene Oberflächenbewegung reisst die tiefer gelegenen Partien mit sich.

Schon die von einem Aethertropfen, der über eine Wasseroberfläche gehalten wird, ausgehenden Dämpfe, die sich dann auf dem Wasser condensiren, können solche Phänomene hervorrufen.

Diese Ausbreitungserscheinungen erklären auch das Aufsteigen des Weines an Glaswandungen. Aus der am Glase aufsteigenden Schicht verdunstet an ihrem oberen Ende zunächst Alkohol und dadurch erhält sie eine grössere Oberflächenspannung und zieht dadurch Flüssigkeiten an sich, das Wasser geht weiter in die Höhe u. s. f., bis die emporgestiegene Flüssigkeitsmenge so gross ist, dass sich die verschiedenen Theile mischen und als Tropfen an der Wand des Glases herabrinnen.

Man nennt diese Erscheinungen Weinthränen.

Sobald die Verdunstung des Alkohols aufhört, etwa dadurch, dass sich der Wein in einer zugestöpselten Flasche befindet, deren Luft sich mit Alkoholdampf sättigt, so hört auch das Thränen auf.

Dieselben Erscheinungen treten bei der Berührung von Fetten und Oelen mit Terpentinöl und Benzin auf. Die fetten Oele haben eine grössere Oberflächenspannung als z. B. Benzol. Befindet sich in einem Stück Zeug ein Fettflecken und befeuchtet man die eine Seite mit einer der Substanzen, so bewegen sich die aus einer Mischung von Oel und Benzol bestehenden Theilchen vom Benzol nach dem Fett hin.

Würde man also einen Fettfleck in der Mitte mit Benzol befeuchten, so würde sich das Fett immer weiter verbreiten. Man umgiebt daher denselben mit einem Benzolring und berührt ihn selbst in der Mitte mit Löschpapier, um die Flüssigkeiten aufzusaugen.

Um Fettflecke zu entfernen, kann man auch die Thatsache verwenden, dass die Oberflächenspannung mit zunehmender Temperatur abnimmt; hat daher ein fettiges Zeug an verschiedenen Stellen verschiedene Temperaturen, so geht das Fett von den heissen zu den kalten Stellen. Dies kann bei einem Fleck etwa dadurch hervorgerufen werden, dass man ihm von der einen Seite ein heisses Eisen nähert; bringt man an die andere Seite Löschpapier, so saugt dieses das zurückweichende Fett auf.

Auf die gekrümmte Oberfläche von Flüssigkeiten in Röhren hat man Rücksicht zu nehmen, wenn man das Volumen von Wasser oder Quecksilber in cylindrischen Röhren vom Durchmesser d genau berechnen will. Man setzt dann an Stelle der krummen eine ebene Oberfläche, die um cm. unter (bei Quecksilber) oder über (bei Wasser) dem Scheitel der Kuppe liegt. Die folgenden Tabellen enthalten einige Angaben von DANGER (25) und DESAINS (26) für die Temperatur t.

Für Quecksilber:

d	c	d	c	d	c	d	c
1	0·178	6	0·548	11	0·643	20	0·495
2	0·310	7	0·610	12	0·637	30	0·355
3	0·410	8	0·630	13	0·627	40	0·248
4	0·486	9	0·639	14	0·616	50	0·187
5	0·544	10	0·643	15	0·590	60	0·178.

Für Wasser:

d	c	d	c	d	c
1	0·317	7	1·365	13	1·041
2	0·607	8	1·299	14	0·992
3	0·839	9	1·244	15	0·945
4	0·998	10	1·193	20	0·744
5	1·140	11	1·142	25	0·603
6	1·252	12	1·091	30	0·504.

Genaue neuere Messungen über die Capillardepression (27) des Quecksilbers haben MENDELEJEFF folgende, von den Ersteren wesentlich abweichende Resultate ergeben:

Durchmesser der Röhre	Höhe des Meniscus in Millimetern							
	0·4	0·6	0·8	1·0	1·2	1·4	1·6	1·8
	Depression in Millimetern							
4·042	0·8	1·20	1·47	1·93	2·30	—	—	—
5·462	—	—	0·69	0·98	1·22	1·51	—	—
8·606	—	1·62	0·235	0·312	0·380	0·458	0·530	0·610
12·712	—	—	0·055	0·078	0·103	0·122	0·140	0·153.

Bei demselben Rohre ist nach MENDELEJEFF der Quotient aus der Depression und der Höhe des Meniscus nahezu constant.

Von besonderem Interesse ist es zu untersuchen, wie sich die Capillaritätsconstante einer Flüssigkeit ändert, wenn sie grössere und grössere Mengen eines Gases absorbirt. Es hängt dies eng zusammen mit der Aenderung der kritischen Temperatur eines coerciblen Gases bei Zumischung von permanenten Gasen. So wird nach CAILLETET (40) beim Comprimiren eines Gemisches von fünf Volumen CO_2 und einem Volumen Luft bei Temperaturen unter 26° C. die Kohlensäure leicht condensirt; comprimirt man dann aber weiter auf 150—200 Atmosphären, so wird der Meniscus der Kohlensäure immer flacher, bis derselbe bei zunehmendem Drucke verschwindet und mit ihm zugleich auch die Flüssigkeit verschwunden ist. Die Flüssigkeit ist mithin durch blosse Druckzunahme in den CAGNIARD DE LA TOUR'schen Zustand übergegangen, ist ein Gas geworden oder hat sich, wie CAILLETET sich ausdrückt, in dem Gase aufgelöst.

Nimmt man an, dass das, was CAILLETET für flüssige CO_2 und N_2O beobachtet hat, für alle Flüssigkeiten gilt, so muss jede Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur durch blosses Hinzupumpen eines Gases, welches sich über seiner kritischen Temperatur befindet, bei einem hinreichend hohen Druck selbst über die kritische Temparatur gebracht werden können, d. h. gasförmig werden.

Dabei muss die gemeinschaftliche Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas von dem ursprünglichen Werthe bei zunehmendem Druck des Gases immer mehr abnehmen, bis sie schliesslich Null wird.

Genauere Versuche über diesen Gegenstand sind von KUNDT (41) angestellt worden und zwar bei einer Temperatur von 20°. Er gelangt dabei zu folgenden Resultaten:

1. Die gemeinschaftliche Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas nimmt für Alkohol, Aether, alkoholische Lösung von Chlorcalcium, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Wasser erheblich mit zunehmendem Druck des Gases ab.

2. Diese Abnahme ist bei niederen Drucken grösser als bei höheren.

3. Dieselbe ändert sich für eine und dieselbe Flüssigkeit mit der Natur des Gases, welches mit der Flüssigkeit comprimirt wird. Bei Alkohol, Aether, alkoholischer Chlorcalciumlösung bedingt Luft eine grössere Verminderung der Capillarconstante, als Wasserstoff. Dies tritt am deutlichsten hervor, wenn man die mittlere Erniedrigung der Capillarconstante (δ_{100}) für eine Druckzunahme von 1 auf 100 Kgrm./□ Cm. berechnet, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Aether-Wasserstoff $\delta_{100} = 0.0028$, Aether-Luft $\delta_{100} = 0.0077$,
Alkohol-Wasserstoff $\delta_{100} = 0.0027$, Alkohol-Luft $\delta_{100} = 0.0066$,
Chlorcalciumlösung-Wasserstoff $\delta_{100} = 0.0028$,
Chlorcalciumlösung-Luft $\delta_{100} = 0.0059$.

Ob allgemein die Gase, welche die Constante α stärker beeinflussen, von den Flüssigkeiten auch stärker absorbirt werden, wird sich wohl erst auf Grundlage eines reichhaltigeren Beobachtungsmaterials entscheiden lassen.

4. Die Abnahme der Capillarconstante ist für einige der untersuchten Flüssigkeiten so erheblich (bei Aether und Luft ist α schon bei einem Druck von 140 Kgrm./□ Cm. auf die Hälfte gesunken), dass vermuthlich schon mit Gasdrucken, die wir ohne zu grosse Schwierigkeiten erreichen können, die Oberflächenspannung Null wird, mithin die Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur in den CAGNIARD DE LA TOUR'schen Zustand übergehen können.*)

Bei etwas höherer Temperatur wird voraussichtlich die Capillarconstante mit dem Gasdruck schneller sinken und mithin jener Zustand eher erreicht werden.

Wenn Flüssigkeiten durch Hinzupumpen eines Gases in den Gaszustand übergeführt werden können, so muss dies auch für diejenigen festen Körper möglich sein, deren Schmelzpunkt mit steigendem Drucke erniedrigt wird. Gehen ferner, wie HANNAY und HOGARTH gefunden haben wollen, gelöste Substanzen mit ihren Lösungsmitteln zugleich in den CAGNIARD DE LA TOUR'schen Zustand über, so muss man auch gelöste Salze durch Gasdruck verdampfen können.

WIEDEMANN.

Celluloid.**) Das Celluloid ist zu betrachten als eine innige Mischung von Pyroxylin (Schiessbaumwolle oder Collodiumwolle) mit Campher, entstanden durch Lösen des ersteren in letzterem. Die Lösung kann bewirkt werden durch Eintragen von Pyroxylin in geschmolzenen Campher, durch heftiges Zusammenpressen beider Theile, wobei man annimmt, dass unter momentaner Verflüssigung des Camphers das Pyroxylin in demselben sich auflöst, oder aber unter Zuhülfenahme eines Lösungsmittels, wie z. B. Alkohol oder Aether, in welchem man nacheinander den Campher und dann das Pyroxylin zur Lösung bringt, um es nach-

---

*) Diese letztere Betrachtung dürfte indess nicht ganz streng sein, da nur darauf Rücksicht genommen ist, dass die Constante α oder dass H_{12} in unserer früheren Entwicklung bei der Berührung zweier Substanzen gleich Null geworden ist. Damit aber keine freie Oberfläche existirt, muss $K = 0$ werden, was nicht nothwendigerweise gleichzeitig mit dem Nullwerden von H der Fall ist. Schweflige Säure, Wasser etc. (s. oben) zeigen z. B. bei gewissen Temperaturen horizontale Oberflächen, besitzen also ein $\alpha = 0$ und bleiben doch scharf begrenzt.

**) FR. BÖCKMANN, Das Celluloid, Leipzig (Hartleben) 1880. 1) HYATT, D. R. P. No. 3392. 2) REULEAUX, Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. 1878, pag. 41. 3) TRIBOUILLET und DE BESANCÈLE, D. R. P. No. 6828. DINGL. Journ. 235, pag. 203. 4) WAGNER's Jahresber. 1878, pag. 1162. 5) BÖCKMANN, Celluloid, pag. 52. 6) DINGL. Journ. Bd. 235, pag. 204. 7) CLAUS u. PARKER, WAGNER's Jahresber. 1881, pag. 949. 8) BÖCKMANN, DINGL. Journ. 239, pag. 62.

her wieder zu verflüchtigen. Endlich kann auch unter Anwendung einer unzureichenden Menge Lösungsmittel, aber unter gleichzeitiger Wirkung starken Drucks die Bindung beider Componenten zu Celluloid bewerkstelligt werden. Die letztere Methode ist zur Zeit die gebräuchlichste.

Die Fabrikation des Celluloids zerfällt demgemäss in die Darstellung des Pyroxylins, die Mischung dieses letzteren mit Campher und die Formgebung.

1. Die Darstellung des Pyroxylins. Dieses kommt gewöhnlich in Form der sogen. Collodiumwolle, seltener als Schiessbaumwolle zur Verwendung, ja es wird in neuester Zeit der Feuergefährlichkeit bei Herstellung und Verwendung des Celluloids wegen mit grosser Sorgfalt darauf geachtet, dass beim Nitrirungsprocess höchstens die Tetra- und Pentanitrate der Cellulose [$C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$ und $C_{12}H_{15}(NO_2)_5O_{10}$], nicht aber Hexanitrat (Schiessbaumwolle) gebildet wird. Man erreicht dies am besten dadurch, dass man die Cellulose-Materialien in nicht zu concentrirte Salpetersäure oder in ein entsprechendes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit einträgt, während bekanntlich die Schiessbaumwolle beim Behandeln von Cellulose mit concentrirtester Salpetersäure schon in der Kälte gebildet wird.

Nach HYATT (1) zu Newark bei New-York, dem Entdecker des Celluloids, wird Seidenpapier auf eigenen Maschinen in kleine Stückchen zerrissen, in ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bei 26—32° eingetragen und ungefähr 20 Minuten lang ruhig damit stehen gelassen. Die Trennung der Nitrirsäure, welche mit frischer Schwefel-Salpetersäure vermischt zum Nitriren neuer Partien verwendet wird, von den gebildeten Cellulose-Nitraten geschieht mittelst Centrifugen; schliesslich wird mit Wasser gewaschen.

Anderweitigen Angaben zufolge (2) wird in der Fabrik der Gebrüder HYATT zu Newark das Seidenpapier von Rollen abgewickelt und dabei in seiner ganzen Breite mit einem Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure und 5 Thln. Schwefelsäure berieselt. Das in dieser Weise grossentheils schon nitrirte Papier kommt noch in einen mit Säure gefüllten Trog, aus diesem aber sofort wieder heraus in das Waschwasser. Es ist jetzt eine knetbare Masse geworden, die man ausschleudert, presst und trocknet. Oder aber man wäscht das nitrirte Pyroxylin im Holländer unter gleichzeitigem Zerkleinern desselben mit Wasser, presst in durchlöcherten Gefässen aus und bringt dieses Material noch feucht mit Campher zusammen.

Das Verfahren von TRIBOUILLET und DE BESANCÈLE in Paris (3). Die gemahlenen und bei 100° getrockneten Rohstoffe (Papier, Baumwolle, Leinen etc.) werden in das Säuregemisch eingetragen, welches sich in einem flachen Behälter aus Glas, Thon oder glasirtem Eisen befindet. Der Boden des Behälters ist von aussen durch Wasser gekühlt, und in einer Nute seines Randes sitzt ein Glaskasten, durch welchen der Arbeiter vor den Säuredämpfen geschützt ist. Zum Einfüllen der Säure dient ein im Deckel des Glasaufsatzes angebrachter, mittelst Schiebers verschliessbarer Trichter, während durch zwei seitliche Oeffnungen der Arbeiter seine Arme in zwei Gummiärmel stecken und in diesen in dem Säuregemisch herumarbeiten kann. Es wird zweimal nitrirt: das erste Mal in Nitrirsäure von einer vorhergehenden Operation, das zweite Mal in frischem Säuregemisch von 3 Thln. Schwefelsäure zu 1·83 spec. Gew. und 2 Thln. conc. Salpetersäure, in welcher noch salpetrige Säure gelöst ist. Der jedesmaligen Nitrirung folgt ein Abpressen der Masse in einer Presse aus glasirtem Eisen und ihrer Form nach ein durchlöcherter Cylinder, in welchem sich ein Presskolben bewegt. Schliesslich wird mit viel Wasser gewaschen, dem man zuletzt etwas Ammoniak

oder Soda zusetzt. Starke Lösungen von Soda, Ammoniak etc. sind wegen der leichten Zersetzlichkeit der Cellulose-Nitrate durch alkalische Flüssigkeiten zu vermeiden.

Die SCHERING'sche Collodiumwolle, welche in der Celluloidfabrik von MAGNUS & Comp. in Berlin verwendet wird, besteht im Wesentlichen aus dem Tetranitrat der Cellulose und wird nach BÖCKMANN's Vermuthung erhalten durch Behandlung von Baumwolle während 15 Minuten mit einem Gemenge von gleichen Raumtheilen Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·845 und Salpetersäure vom spec. Gew. 1·40 bei 80°.

Auch durch Eintragen von 1 Gew.-Theil feinstem, aus reinem Hanf oder Flachs bereiteten Seidenpapier in 20 Gew.-Theile eines 30—40° warmen Gemisches von 2 Thln. Schwefelsäure von 66° B. und 1 Th. Salpetersäure von 36—38° B. während 5 Minuten wird ein für Celluloid-Fabrikation sehr geeignetes Cellulose-Nitrat erhalten, welches nur noch durch Auspressen, Waschen mit Wasser in grossen Bütten, zuletzt unter Zusatz von etwas Soda und Ausschleudern in Centrifugen von der anhaftenden Säure zu befreien ist. Es empfiehlt sich, das Säuregemisch nur für zwei Nitrirprocesse zu benützen und dasselbe dann an Schwefelsäurefabriken, in deren Gloverthurm sich Schwefelsäure und Salpetersäure leicht wieder verwerthen lassen, zurückzugeben.

2. Die Mischung des Pyroxylins mit dem Campher wird in der verschiedenartigsten Weise durchgeführt. Gewöhnlich werden etwa 2 Gew.-Theile Pyroxylin auf 1 Gew.-Theil Campher angewendet.

Nach einem älteren, wahrscheinlich noch bei Gebrüder HYATT in Newark eingeführten Verfahren (4) werden Campher und Pyroxylin in Wasser zermahlen, zerstossen oder gewalzt, alsdann, theils um das Wasser nach Möglichkeit auszutreiben, theils um Campher und Pyroxylin in noch innigere Berührung zu bringen, unter sehr starkem Druck gepresst. Diese Masse wird dann in Formen gebracht, welche dem herzustellenden Gegenstand entsprechen. In der oberen Oeffnung dieser Form sitzt ein kleiner Kolben, welcher mittelst einer hydraulischen Presse auf die Masse, die während dem auf 65—130°, je nach Grösse des Gegenstandes, erhitzt ist, heruntergepresst wird. Etwaige Farbstoffe und andere Zusätze giebt man den Materialien bei ihrer mechanischen Durchmischung zu.

Nach dem Patent von TRIBOUILLET und BESANCÈLE (3) wurden 100 Thle. Pyroxylin mit 42—50 Thln. Campher innig gemischt, mit einem wiederstandsfähigen Gewebe umgeben und in einem Haarpressbeutel in einer Warmpresse gepresst. Die Presskuchen passiren schliesslich noch eine angeheizte Cylinderpresse und werden in Räumen, in welchen Chlorcalcium oder Schwefelsäure aufgestellt ist, vollständig getrocknet.

Ein anderes, zur Zeit in mehreren Fabriken geübtes Verfahren besteht darin, dass man den Campher in möglichst wenig Alkohol löst, diese Lösung durch eine feine Sieb-Brause auf das in einem Kasten ausgebreitete, vollständig trockne Pyroxylin aufgiesst, darauf eine zweite Schicht Pyroxylin auflegt, welche man wieder mit Campherlösung bebraust u. s. f., bis man ein genügendes Quantum Celluloidmasse vereinigt hat. Letztere sinkt zu einem transparenten Klumpen zusammen, welcher nun zwischen eisernen, platten Walzen bearbeitet wird: zuerst 1—1½ Stunden kalt, dann ca. 1 Stunde zwischen Walzen, welche von innen durch Dampf schwach erwärmt sind. Dabei legt sich die Celluloidmasse in Gestalt eines Mantels um die Walze herum, so dass sie zur gründlichen Bearbeitung durch Längsschnitte von den Walzen abgelöst und oben wieder aufgegeben

werden muss, ganz in gleicher Weise wie dies bei Bearbeitung der Kautschukmassen geschieht. Schliesslich werden die ca. 1 Centim. dicken Walzkuchen, aus welchen jetzt die Hauptmasse des Alkohols verdampft ist, in Platten von etwa 70 Centim. Länge und 30 Centim. Breite zerschnitten und in mehreren Lagen übereinander auf hydraulischen Pressen stark ausgepresst. Die Pressen sind von allen Seiten mit doppeltem Dampfmantel umgeben, in deren Zwischenraum Dampf circulirt, so dass die in der Presse befindliche Celluloidmasse, ohne mit Dampf in direkte Berührung zu kommen, auf 70° erwärmt wird. Die Pressung dauert bis 24 Stunden. Alsdann lässt man erkalten, nimmt den dicken Presskuchen heraus, zerschneidet ihn mit einer Art Fournir-Hobelmaschine in Platten von gewünschter Dicke und trocknet diese letzteren in besonderer Trockenstube bei 30—40° während 8—14 Tagen vollkommen aus. Die getrockneten Platten werden dann schliesslich in kleinere Stücke zerschnitten und entweder durch Pressen in warmen Formen oder durch anderweitige mechanische Bearbeitung auf fertige Waaren verarbeitet.

MAGNUS & Comp. zu Berlin übergiessen in einem Steingutgefäss 50 Gew.-Thle. Collodiumwolle mit 100 Gew.-Thln. Aether und 25 Gew.-Thln. Campher, gegen zu rasche Verflüchtigung des Aethers bedeckt man das Gefäss lose mit einer Kautschukplatte, rührt aber unter Beseitigung der Platte von Zeit zu Zeit um. Allmählich entsteht eine gallertartige, transparente Masse, welche dann zwischen Calanderwalzen so lange bearbeitet wird, bis sie plastisch geworden ist. Es folgt eine starke Pressung der erwärmten Celluloidplatten.

In der Fabrik zu Stains wird nach BÖCKMANN (5) ähnlich wie bei MAGNUS & Comp. gearbeitet, nur dass statt Aether Holzgeist genommen wird.

Gefärbte Celluloidwaaren erhält man durch Beimischung der verschiedenartigsten Farbstoffe theils in gelöster, theils auch ungelöster Form. Die Zumischung geschieht von vornherein beim Mischen des Camphers und Pyroxylins.

Marmorirtes Celluloid wird hergestellt, indem man beim Pressen der Celluloidplatten von beliebiger Grundfarbe zwischen die einzelnen Platten Stücke von gefärbtem Celluloid einlegt. Die Massen drücken sich dabei ineinander, und, da sie noch nicht ganz trocken sind, zerfliessen bis zu einem gewissen Grad an den Rändern. Nimmt man als Grundmasse nicht künstlich gefärbtes, sondern reines, also transparentes, gelbliches Celluloid und presst dunkelgefärbte Massen ein, so entsteht nach dem Trocknen die beliebte künstliche Schildpat-Masse.

Transparentes Celluloid erhält man (6) durch Auflösen von Pyroxylin, Wiederverdunsten des Lösungsmittels und direkte Formgebung.

Nicht transparente Celluloidwaaren werden meist aus beschwerter Masse hergestellt, wozu man bis zu 50% Zinkweiss, auch Permanentweiss u. a. nimmt (7).

Zusammensetzung und Eigenschaften. Die Zusammensetzung des Celluloids ergiebt sich aus seiner Bereitungsweise; es enthält etwa $\frac{2}{3}$ Gew.-Thle. Pyroxylin und $\frac{1}{3}$ Gew.-Thl. Campher, doch kommen auch Celluloide von abweichender Zusammensetzung vor. Bei grösseren Mengen von Campher tritt der Geruch desselben in unangenehmer Weise hervor, auch verliert das Celluloid an Festigkeit, weshalb für bessere und feinere Celluloidwaaren eher die Menge des Pyroxylins vermehrt wird. Ob das Celluloid als eine chemische Verbindung oder lediglich als eine Mischung zu betrachten ist, steht noch dahin. BÖCKMANN bezeichnet es als eine lederartige Verbindung, in welcher der Campher zwischen den Celluloidfasern mechanisch niedergeschlagen ist. Die Möglichkeit der Bindung variabler Mengen von Campher und Pyroxylin zu Celluloid, des Herauslösens des Camphers durch bestimmte Lösungsmittel, des Herausbrennens des Pyroxylins aus glimmendem Celluloid unter gleichzeitiger Verdampfung des Camphers spricht jedenfalls

gegen die Annahme einer chemischen Verbindung in gewöhnlichem Sinne. Neben Campher und Pyroxylin enthält auch das reinste Celluloid immer noch etwa 1·3 $\frac{0}{0}$ Asche.

Das Celluloid entzündet sich nur durch offene Flamme und brennt dann zwar rasch, doch ohne Verpuffung weiter; auch durch Druck lässt es sich nicht zur Explosion bringen. Dagegen geht es beim Erhitzen auf 150° ziemlich plötzlich in Rauch auf. Man kann es daher ohne Gefahr mit dem Hammer, unter Pressen und zwischen Walzen bearbeiten. Durch letztere lässt es sich zu Blättern bis zu 0·5 Millim. Dicke auswalzen. In kochendem Wasser wird es weich, ohne sich zu lösen, und kann dann geformt werden. Schon bei 75° ist es übrigens plastisch, doch erwärmt man es behufs Formens in Matrizen auf etwa 120°. Sein specifisches Gewicht ist je nach Grad der Pressung und nach Menge und Natur der Zusätze verschieden, reines Celluloid zeigt nach BÖCKMANN (8) im Mittel etwa das spec. Gew. 1·35.

Vermöge seiner Festigkeit, Elasticität, Leichtigkeit der Formgebung und Bearbeitung, Politurfähigkeit und der Möglichkeit, dasselbe in transparenter Form oder in beliebigen Färbungen darzustellen, ist die Verwendung des Celluloids eine sehr ausgedehnte. Es dient als Ersatz für Horn, Hartgummi, Elfenbein, Schildpat, Malachit, Bernstein, Korallen, zur Herstellung von Messergriffen, Kämmen und ähnlichen Gegenständen, sowie auch von Schmucksachen.

ENGLER.

Cement*), Hydraulischer Kalk, Roman-Cement, Portland-Cement. Unter Cement verstand man in früheren Zeiten ganz allgemein Zuschläge, welche

*) Handbücher, Monographien etc.: W. MICHAELIS, Die hydraulischen Mörtel, insbesondere der Portland-Cement. Leipzig 1869. H. ZWICK, Hydraulischer Kalk u. Portland-Cement, Hartlebens Bibl. 1879. W. MICHAELIS, Die Beurtheilung des Cements, Berlin 1876. W. MACLAY, Der Portland-Cement; deutsch von B. STAHL u. R. RUDLOFF, Leipzig 1880. R. DYCKERHOFF, Ueber Cement- u. Trass-Mörtel (Vortrag), Berlin 1881. SCOTT u. RADGRAVE, BERNAYS u. GRANT, On Portland-Cement, London 1880. H. NAGEL, Die Bereitung und Verwendung der Cemente etc., Stuttgart 1880. E. BÖHMER u. F. NEUMANN, Kalk, Gyps u. Cement, Weimar 1870. H. v. GERSTENBERGK, Die Cemente, ihre Bereitung etc., Weimar 1874. HEUSINGER v. WALDEGG, Die Kalk-, Ziegel- u. Röhrenbrennerei, nebst Anleitung zur Herstellung von Cementen, Leipzig 1861. H. KLOSE, Der Portland-Cement u. seine Fabrikation, Wiesbaden 1873. W. LEONHARDT, Die Kitt-, Leim, Cement- etc. Fabrikation, Leipzig 1870. A. LIPOWITZ, Die Portland-Cement-Fabrikation, Berlin 1868. P. LOEFF, Anleitung zum Bau von Kalk-, Cement- etc. Oefen, Berlin. E. VICAT, Die Ziegel- u. Cement-Fabrikation, Berlin 1863. W. A. BECKER, Anleitung zur Anwendung der Cemente etc., Berlin 1868. Zeitschriften: FR. HOFFMANN, Notizblatt des deutsch. Ver. für Fabrikation von Ziegeln etc. u. Cement, Berlin (Bureau d. Vereins). SEGER u. ARON, Thonindustrie-Ztg., Berlin. STEGMANN, Zeitschr. f. Thonwaarenindustrie u. verwandte Gewerbe, Braunschweig. Deutsche Töpfer- u. Zieglerzeitung, Berlin. Notizblatt d. Vereins für Ziegelfabrikation. OLSCHEWSKY, HAUENSCHILD u. ECKHARDT, Jahresberichte über Neuerungen und Erfahrungen in der Thonwaaren- u. Kalkindustrie, Berlin. Siehe auch: Verhandlgn. des Ver. deutsch. Cement-Fabrikanten. Einzelne Abhandlungen: 1) Siehe Bestimmungen des Cement-Comités des Oesterr.-Ungar. Ingen.- u. Archit.-Ver., Wien 1880 (Vereins-Secretariat, Eschenbachgasse 9). 2) DEMARCHI u. FODERA, Engineering Mining Journ. 34, pag. 45; WAGN. Jahresber. 1882, pag. 636. 3) Bayr. Ind.- u. Gew.-Blatt 1871, pag. 141. 4) DINGL. Journ. 197, pag. 146 u. 197. 5) Maschinenbauer 1872, pag. 144. 6) Siehe bei SCHAFHÄUTL, DINGL. Journ. 122, pag. 186. 7) Ibid., pag. 198. 8) FEICHTINGER, DINGL. Journ. 174, pag. 433. 9) ZWICK, Hydraul. Kalk u. Portland-Cement, pag. 80. 10) DORN, Der Liasschiefer, Tübingen 1877; siehe auch WAGN. Jahresber. 1877, pag. 617. 11) ZWICK a. a. O., pag. 116. 12) FEICHTINGER, DINGL. Journ. 174, pag. 433. 13) Thonindustrie-Ztg. 1878, No. 27. 14) ZWICK a. a. O., pag. 159. 15) BERNULLY, Verhandlg. der 4. Versammlg. d. Ver. Deutsch. Cement-Fabrikanten 1881; siehe auch WAGN. Jahresber. 1881, pag. 510. 16) DIETSCH, DINGL. Journ. 250, pag. 520. 17) BERTINA, Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1878, pag. 412. 18) THOMEI, Verhandlgn. d. Ver. deutsch. Cement-Fabrikanten 1882; siehe auch WAGN. Jahresber. 1882, pag. 638, u. Thonindustrie-Ztg. 1879, pag. 80. 19) R. DYCKERHOFF, WAGN. Jahresber. 1882, pag. 639. 20) ERDMENGER, WAGN. Jahresber. 1880,

mit gewöhnlichem Kalkbrei vermischt einen unter Wasser erhärtenden und fest bleibenden Mörtel lieferten. Als solche Zuschläge dienten insbesondere Puzzolanerde, Trass und Santorinerde, natürliche Thonerde-Silicate, welche ihre Kieselsäure gegenüber dem gewöhnlichen Thon vorwiegend in durch Säuren aufschliessbarem Zustande enthalten. Jetzt versteht man dagegen unter Cement ganz allgemein unter Wasser erhärtende Kalke, welche durch Brennen von natürlichen oder künstlichen Gemischen von Kalkstein und Thon oder einem andern kieselsäurehaltigen Material erhalten sind. Die wesentlichen und wirksamen Bestandtheile sind dabei der gebrannte Kalk und die durch das Brennen des Thones aufgeschlossene Kieselsäure und Thonerde. Je nach der Natur der zur Darstellung

---

pag. 505. 21) Derselbe, Thonindustrie-Ztg. 1882, pag. 27, 35, 65; siehe auch WAGN. Jahresber. 1882, pag. 637. 22) R. DYCKERHOFF, DINGL. Journ. 248, pag. 245. 23) W. MICHAELIS, DINGL. Journ. 248, pag. 390. 24) R. DYCKERHOFF, DINGL. Journ. 233, pag. 392. 25) KÄMMERER, Thonindustrie-Ztg. 1878, pag. 33. 26) R. DYCKERHOFF, Deutsche Bau-Ztg. 1882, pag. 98. 27) LE CHATELIER, Compt. rend. 94, pag. 867; siehe auch WAGN. Jahresber. 1882, pag. 659. 28) CANDRIN, Compt. rend. 94, pag. 1054; WAGN. Jahresber. 1882, pag. 660. 29) Engineer 54, pag. 98. 30) ERDMENGER, Thonindustrie-Ztg. 1877, pag. 265. 31) Ibid., 1877, pag. 241. 32) Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1879, No. 4. 33) FRÜHLING, DINGL. Journ. 233, pag. 319. 34) RAASCHE, Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1879, pag. 26; DINGL. Journ. 233, pag. 318. 35) FEICHTINGER, Bayr. Ind.- u. Gew.-Blatt 1879, pag. 71. 36) DYCKERHOFF, Deutsche Bau-Ztg. 1878, No. 7. 37) Derselbe, WAGN. Jahresber. 1880, pag. 514. 38) MICHAELIS, Baugew.-Ztg. 1878, No. 27. 39) BÖHME, WAGN. Jahresber. 1882, pag. 644. 40) VICAT, Compt. rend. 38, pag. 105. 41) FEICHTINGER, DINGL. Journ. 152, pag. 40 u. 108. 42) RIVOT u. CHATONEY, Compt. rend. 43, pag. 302; DINGL. Journ. 143, pag. 352. 43) KUHLMANN, Compt. rend. 45, pag. 738, 787; Bd. 46, pag. 920. 44) HERZOG, WAGN. Jahresber. 1882, pag. 647. 45) ERDMENGER, DINGL. Journ. 209, pag. 286. 46) Jahresber. d. Baugew. 1867, pag. 421; Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1879, pag. 175. 47) WAGN. Jahrerber. 1880, pag. 511. 48) THOMEI, Thonindustrie-Ztg. 1878, pag. 234. 49) RIEHLE, DINGL. Journ. 233, pag. 318. 50) STUDT, ibid. 233, pag. 318. 51) KRAFFT, Wochenschrift d. Oesterr. Archit.- u. Ingen.-Ver., WAGN. Jahresber. 1881, pag. 530. 52) KLEBE, Bayr. Ind.- u. Gew.-Blatt 1883, pag. 126. 53) R. DYCKERHOFF, DINGL. Journ. 233, pag. 392. 54) ZWICK, a. a. O., pag. 254. 55) DYCKERHOFF, a. a. O. 56) Siehe bei DINGL. Journ. 49, pag. 271. 57) HELDT, Journ. f. prakt. Chem. 94, pag. 129. 58) DINGL. Journ. 113, pag. 351. 59) FEICHTINGER, DINGL. Journ. 152, pag. 40 u. 108. 60) DINGL. Journ. 142, pag. 106. 61) FEICHTINGER, DINGL. Journ. 174, pag. 437; Bd. 175, pag. 208; Bd. 176, pag. 378; Bd. 178, pag. 223. 62) FREMY, Compt. rend. 60, pag. 993; DINGL. Journ. 177, pag. 376. 63) MICHAELIS, Journ. f. prakt. Chem. 100, pag. 257. 64) RIVOT u. CHATONEY, Compt. rend. 93, pag. 302 u. 715; DINGL. Journ. 143, pag. 352. 65) KNAPP, Amtl. Ber. über die Wiener Weltausstellg. 2, pag. 583; siehe auch DINGL. Journ. 102, pag. 513. 66) SCHOTT, DINGL. Journ. 102, pag. 434. 67) FRÜHLING, Bayr. Ind.- u. Gew.-Blatt 1883, pag. 132. 68) HAUENSCHILD, Wochenschr. d. Niederösterr. Gew.-Ver. 1881, pag. 271; WAGN. Jahresber. 1881, pag. 539. 69) ERDMENGER, Thonindustrie-Ztg. 1879, pag. 5, 171, 179, 454; 1880 No. 1—42; 1881, pag. 96, 228, 333, 340; WAGN. Jahresber. 1879, pag. 652; 1880, pag. 499; 1881, pag. 541. 70) Engineering 29, pag. 301; WAGN. Jahresber. 1880, pag. 498. 71) Engl. Pat. 1879, No. 1510; WAGN. Jahresber. 1880, pag. 499. 72) ROTH, D. R.-P. No. 19800; DINGL. Journ. 247, pag. 257; WAGN. Jahresber. 1882, pag. 636. 73) D. R.-P. 4048, Thonindustrie-Ztg. 1879, pag. 71; DINGL. Journ. 233, pag. 262. 74) Thonindustrie-Ztg. 1879, pag. 131; DINGL. Journ. 233, pag. 262. 75) ST. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 41, pag. 1168; DINGL. Journ. 179, pag. 309. 76) CALVERT, Compt. rend. 61, pag. 1168; DINGL. Journ. 179, pag. 383. 77) ERDMENGER, DINGL. Journ. 211, pag. 13; Bd. 214, pag. 40. 78) Ibid. 192, pag. 421. 79) SOREL, Compt. rend. 65, pag. 102; DINGL. Journ. 185, pag. 392. 80) WAGN. Jahresber. 1877. 81) HEINTZEL, Thonindustrie-Ztg. 1877, pag. 46; WAGN. Jahresber. 1878, pag. 734. 82) KUNIS, Thonindustrie-Ztg. 1879, pag. 187; DINGL. Journ. 233, pag. 173. 83) HAUENSCHILD, DINGL. Journ. 202, pag. 386.

der Cemente verwendeten Materialien, aber auch nach der Art und Weise des Brennens und dem Verhalten beim Vermischen mit Wasser unterscheidet man die Cemente in hydraulischen Kalk im engeren Sinn, in Roman-Cement und in Portland-Cement (1), von deren speciellen Eigenschaften weiter unten die Rede ist. Demgemäss hat man jetzt zu unterscheiden zwischen hydraulischen Zuschlägen oder Cementen, nach deren Hauptrepräsentanten auch Puzzolane genannt, im früheren und engeren Sinn, worunter durch natürliche oder künstliche Erhitzung aufgeschlossene Silicate zu verstehen sind, die mit Kalkbrei erst hydraulischen Mörtel liefern, und zwischen Cement im weiteren Sinn, worunter im Allgemeinen jeder gebrannte Silicat- oder kieselsäurehaltige Kalk zu verstehen ist, der unter Wasser erhärtet.

I. Die hydraulischen Zuschläge, Cemente im früheren und engeren Sinn, auch Puzzolane finden sich in der Natur an verschiedenen Orten fertig gebildet, es können aber auch Stoffe von gleicher Wirkungsweise durch Brennen von Thon erhalten werden. Die natürlichen Puzzolane sind: die Puzzolanerde, der Trass und die Santorinerde.

1. Die Puzzolane oder Puzzolanerde hat ihren Namen von der unweit des Vesuvs gelegenen italienischen Stadt Puzzuoli, woselbst sie schon von den Römern zur Herstellung von Mörtel zu Wasserbauten verwendet wurde. Dasselbe Material findet sich auch längs der südwestlichen Seite der Apenninenkette bis in die Gegend von Rom, in der Auvergne, in den Departements l'Herault und de l'Ardiche. Sie bildet ein vulkanisches Tuffgestein von poröser Struktur und sehr verschiedener Festigkeit, welches der Hauptsache nach aus mehr als der Hälfte seines Gewichtes Kieselsäure und aus Thonerde, etwas Eisenoxyd und anderen basischen Bestandtheilen besteht, von denen immer ein erheblicher Theil in starker Schwefelsäure oder Salzsäure löslich ist. Je grösser die Menge der in Säure löslichen Theile, desto hydraulischer sind im Allgemeinen die Eigenschaften der Puzzolane. Die folgenden Analysen zeigen die Zusammensetzung verschiedener Sorten. No. 1 und 2 italienische Puzzolane auf wasserfreien Zustand berechnet nach Elsner-Stengel bezw. Elsner-Reinhardt, No. 3 italienische Puzzolane nach Rivot, No. 4 aus Departement l'Herault nach Rivot, No. 5 aus der Auvergne nach Rivot:

		1.	2.	3.	4.	5.
Lösliche Theile	Kieselsäure	10·25	10·25	19·5	21·0	28·2
	Thonerde	9·01	2·56	9·7	10·7	2·0
	Eisenoxyd	4·76	4·56	6·3	6·8	21·8
	Kalk	1·90	1·58	8·0	1·5	9·0
	Magnesia	—	—	0·9	1·1	—
	Kali	1·50	1·50	2·6 (Kali + Natron)	3·0 (Kali + Natron)	1·2 (Kali + Natron)
	Natron	—	1·47			
	Wasser	—	—	10·2	12·4	4·1
Unlösliche Theile	Kieselsäure	48·90	49·56	32·7	35·5	25·0
	Thonerde	12·27	13·79	8·1	8·2	6·7
	Eisenoxyd	—	—	—	—	—
	Kalk	—	—	1·2	1·3	1·3
	Magnesia	—	—	—	—	—
	Kali	2·87	12·66 (Kali + Natron)	—	—	—
	Natron	6·23		—	—	—

Nach einer Analyse von DEMARCHI und FODERA (2) enthält Puzzollane aus der Nähe von San Paolo:

Kieselsäure	47·66
Thonerde	14·33
Magnesia	3·86
Eisenoxyd	10·33
Kalk	7·66
Wasser	7·03
Alkalien und flüchtige Stoffe	4·13
Sand	5·00.

Dieselben geben an, dass die Puzzolane je nach beabsichtigter Verwendung mit 15—45% Kalk versetzt werden müssen; einen guten hydraulischen Cement erhalte man schon durch Zusatz von 18% Kalk.

2. Der Trass, Duckstein, Tuffstein findet sich an den Ostabhängen der Eifel, vornehmlich im Brohlthale und im Nettethale in der Nähe von Andernach und Neuwied. Er ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Produkt vulkanischer Ausbrüche und lässt vornehmlich drei verschiedene Schichten unterscheiden: die unterste Schicht, der echte Trass, ist von der Härte eines Ziegels mit scharfkantigem Bruch, porös, gelblichgrau bis graublau gefärbt. Die zweite Schicht, wahrscheinlich von einer späteren Eruption herrührend und Knuppen oder Tauch genannt, bildet ein weicheres, nicht so poröses Material und ist mit Bimsstein und Thonschiefer vermischt. Die oberste und jüngste Schicht besteht im Wesentlichen aus einer lockeren, weissgrauen, vulkanischen Asche; man nennt sie wilden Trass. Die Production beträgt nach MICHAELIS im Nettethal 70000 Tonnen Trass, im Brohlthale nach LÖHMANN 2000 Tonnen Tuffsteine, 15000 Tonnen Knuppen, 20000 Tonnen wilden Trass pro Jahr.

Nach Analysen von ELSNER (No. 1), VOHL (No. 2) und FEICHTINGER (No. 3 u. 4) enthält der Trass:

		1.	2.	3.	4.
Kieselsäure, in Kalilauge löslich		—	—	2·18	2·57
Kieselsäure, nach der Zersetzung mit Salzsäure in Kalilauge löslich		—	—	13·22	6·13
Löslich in Salzsäure	Kieselsäure	11·50	5·15	0·12	0·18
	Thonerde	17·70	16·02	5·95	5·48
	Eisenoxyd	11·77	3·33	4·66	3·55
	Manganoxyd	—	0·65	Spur	Spur
	Kalk	3·15	1·25	2·98	2·57
	Magnesia	2·20	0·81	1·20	1·32
	Kali	0·29	3·52	—	—
	Natron	2·43	2·47	—	—
	Wasser	7·65	12·65	—	—
Unlöslich in Salzsäure	Kieselsäure	37·43	47·93	43·54	59·85
	Thonerde	1·25	2·26	7·46	8·45
	Eisenoxyd	0·57	0·48	1·10	2·95
	Kalk	2·25	—	1·71	1·78
	Magnesia	0·27	0·50	0·88	0·95
	Kali	0·07	0·65	2·91	1·82
	Natron	1·11	1·27	0·35	0·34
Glühverlust (Wasser)		—	—	5·66	2·59.

Für Herstellung eines guten Wassermörtels werden 2 Vol. Trasspulver mit 1 Vol. Fettkalk vermischt.

3. Der Santorin oder die Santorinerde findet sich auf den griechischen Inseln Santorino, Theresia und Aspronisi und ist ebenfalls ein vulkanisches Tuffgestein, welches mit Kalk vermischt zu vielen Wasserbauten an den Ufern des mittelländischen Meeres verwendet wird. Sie unterscheidet sich von Puzzolane und Trass durch ihren hohen Gehalt an Kieselsäure, sowie auch dadurch, dass sie mit Salzsäure keine Gallerte bildet, sonach wenig durch Säuren aufschliessbare Theile enthält. Ein durch Vermischen von Santorinerde mit Kalk hergestellter Mörtel besitzt ausserdem die Eigenthümlichkeit, nur unter Wasser fest zu bleiben. Nach Versuchen von FEICHTINGER (4) enthält sie 20·3% amorphe, in verdünnter Kalilauge lösliche Kieselsäure, welcher sie ihre Hydraulicität verdankt. Derselbe hat auch Analysen der bei 100° getrockneten Santorinerde (No. 1) ausgeführt, zugleich aber festgestellt, dass man dieselbe in gepulvertem Zustande durch Schlämmen in dreierlei Theile: $\frac{1}{5}$ Bimsstein (Analyse No. 2), $\frac{3}{5}$ eigentliche Santorinerde (No. 3) und $\frac{1}{5}$ Obsidiansand (No. 4) zerlegen kann.

		1.	2.	3.	4.
In Wasser löslich	Schwefelsaurer Kalk	0·05			
	Chlornatrium . . .	0·05			
In Salzsäure löslich	Kieselsäure . . .	3·40	Spur	Spur	Spur
	Thonerde	1·36	0·75	1·31	1·64
	Eisenoxyd	1·41	0·28	0·54	1·86
	Kalk	0·40	0·40	0·84	0·68
	Magnesia	0·23	0·25	0·54	1·86
In Salzsäure unlöslich	Kieselsäure . . .	66·37	72·84	71·44	63·07
	Thonerde	12·36	11·51	8·56	14·03
	Eisenoxyd	2·90	4·07	3·30	6·87
	Kalk	2·58	2·15	1·80	3·15
	Magnesia	1·06	1·33	1·36	1·58
	Kali	2·83	1·28	1·86	1·87
	Natron	4·22	2·65	3·74	3·86
Wasser		4·06	2·25	4·61	1·14
Kieselsäure, löslich in verdünnter Kalilauge . .			5·2	28·4	3·4

Zur Erzeugung von Wassermörtel nimmt man auf 5 Thle. Santorinerde 2 Thle. mit Meerwasser gelöschten Kalk.

Während nach den Versuchen von BERTHIER und von FUCHS die hydraulischen Eigenschaften der Puzzolane und des Trass vorwiegend auf den darin enthaltenen aufschliessbaren Silicaten beruht, deren Kieselsäure und Thonerde mit dem zugesetzten Kalkhydrat unter Aufnahme von Wasser zu Verbindungen zusammentreten, verdankt die Santorinerde jene Eigenschaft nur der darin enthaltenen freien, amorphen Kieselsäure, die sich mit dem zugesetzten Kalk vereinigt.

Auch gewisse Kunstprodukte, welche aufgeschlossene oder leicht aufschliessbare Kieselsäure enthalten, liefern mit Fettkalk vermischt gute, hydraulische Mörtel. So nimmt man in Spanien (5) ein Gemenge von 1 Th. Ziegelmehl, 1 Th. Kalk und 2 Thln. Sand. Auch Rohkupferschlacken, besonders aber Hochofenschlacken hat man in neuerer Zeit durch Vermischen mit Kalk als Wassermörtel benützt, doch entsteht dabei ein Mörtel von weit geringerer Bindekraft. HUCK (6) hat vorgeschlagen, aus Hochofenschlacken die lösliche Kiesel-

säure durch Salzsäure auszuscheiden, auszuwaschen und zu trocknen, um sie dann mit Kalk zu Wassermörtel zu vermischen.

Hydraulischer Kalk, Roman-Cement und Portland-Cement. Nach dem Vorgange von VICAT, MICHAELIS, ZWICK u. A. unterscheiden wir die Cemente in hydraulischen Kalk, Roman-Cement und Portland-Cement und verstehen unter den beiden ersteren hydraulische Kalke, die aus natürlichen Kalk-Thon-Gemischen durch einen nicht bis zur Sinterung getriebenen Brennprocess erhalten werden und noch freien Kalk enthalten. Dabei kann man noch unterscheiden in hydraulischen Kalk im engeren Sinne, das ist ein gebrannter Thon-Kalkstein, der durch blosses Anfeuchten mit Wasser in Pulver zerfällt, und in Roman-Cement, das ist ein gebranntes Material, welches mit Wasser nicht zerfällt, also mechanisch pulverisirt werden muss. Mit Portland-Cement endlich bezeichnet man alle hydraulischen Kalke, die aus natürlichen oder künstlichen Gemischen von Kalk und Thon durch einen bis zur Sinterung getriebenen Brennprocess erhalten werden.

Die Rohmaterialien für die Bereitung sämmtlicher Cemente bestehen sonach aus natürlichen oder künstlichen Gemischen von Kalkstein und Thon, und da diese je nach ihren Fundorten von sehr wechselnder Zusammensetzung und physikalischer Beschaffenheit sind, so müssen sie durch eine einfache chemische Analyse bezw. auch durch eine Schlämmanalyse, damit eine richtige Gattirung derselben zu normalen Gemischen stattfinden kann, auf ihre Hauptbestandtheile geprüft werden.

Den Kalkstein prüft man auf seinen Gehalt an kohlensaurem Kalk in der Weise, dass man etwa 2 Grm. desselben zuerst bei 120° trocknet, wobei der Wassergehalt festgestellt werden kann, dann mit einem Ueberschuss von Normalsalpetersäure versetzt, erwärmt und den Ueberschuss der Säure mittelst Normalalkali zurücktitrirt. Aus der verbrauchten Normalsäure berechnet sich, da 1 Cbcm. derselben 0·050 Grm. kohlensaurem Kalk entspricht, leicht der Gehalt an letzterem. In manchen Fabriken ermittelt man den kohlensauren Kalk-Gehalt auch durch Bestimmung der Kohlensäure vermittelst des SCHEIBLER'schen Apparates.

Thon und thonhaltige Zuschläge. Darin werden bestimmt: kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd, Thon (Thonerde, Kieselsäure und Eisenoxyd), Sand, sowie der Glühverlust (Wasser, Kohlensäure, organische Stoffe). Man erwärmt das feingepulverte Material mit Salzsäure vom spec. Gew. 1·104, dampft zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure wieder auf, filtrirt ab und bestimmt im Filtrat auf dem Wege der gewöhnlichen Gewichtsanalyse Thonerde, Eisenoxyd, event. Manganoxyd, Kalk, Magnesia und Alkalien. Den Rückstand kocht man mit kohlensauren Alkalien, worin sich die lösliche Kieselsäure auflöst, aus, filtrirt ab und bestimmt darin in gewöhnlicher Weise die Kieselsäure; der in kohlensauren Alkalien unlösliche Theil besteht aus dem unzersetzten Thonrest (Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd), der für Fabrikzwecke nicht auf seine einzelnen Bestandtheile untersucht wird.

Bei thonreichen Kalksteinen (Mergel) kann man entweder das eben beschriebene Verfahren einschlagen, oder aber man begnügt sich mit einer Bestimmung des kohlensauren Kalkes durch Titration oder mittelst des SCHEIBLER-schen Apparates und einer Feststellung des »Thonrestes«. 1 Grm. des feinstgemahlenen Kalksteins wird mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aufgekocht, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, nochmals zum Sieden erhitzt, abfiltrirt und ausgewaschen, und der auf dem Filter

befindliche Thonrest, bestehend aus unzersetztem Thon und gefälltem Eisenoxyd und Manganoxyd, nach dessen Glühen gewogen.

Selbst bei Durchführung genauer chemischer Analysen ist es nothwendig, die gattirten Gemische noch durch Probebrennen im Kleinen auf ihre Brauchbarkeit zur Cementbereitung zu prüfen, indem nicht blos die chemische, sondern auch die physikalische Beschaffenheit der Rohstoffe von Einfluss ist. Man mischt die getrockneten, feinpulverigen Materialien innigst, formt sie unter Zusatz von Wasser zu Ziegeln und brennt diese in einem Probirofen.

II. Hydraulischer Kalk und Romancement. Dieselben werden im Allgemeinen durch Brennen thonhaltiger Kalksteine nicht bis zur Sinterung hergestellt. SMEATON gebührt das Verdienst, constatirt zu haben (1793), dass die Kalke, welche hydraulischen Mörtel liefern, insgesammt beim Behandeln mit Säuren einen thonigen Rückstand hinterlassen. Bald darauf (1796) erhielt der Engländer PARKER ein Patent auf Bereitung eines neuen Wassermörtels durch Brennen nierenförmiger, Thon und Kreide enthaltender Massen, welche sich in einer über der Kreide lagernden Thonschicht, dem sogen. Londonthon, an den Ufern der Themse in der Gegend von London finden. Das daraus dargestellte Produkt wurde Roman-Cement, englischer oder römischer Cement genannt. Dieselben Thonnieren finden sich auch auf den Inseln Wight und Sheppey, an den Küsten von Kent, Sommerset und Yorkshire, sowie an der gegenüberliegenden Küste Frankreichs, bei Boulogne sur mer, woselbst zu Anfang dieses Jahrhunderts (1802) aus dem Material ebenfalls Roman-Cement gebrannt wurde. Die Zusammensetzung des Materials ergiebt sich aus den folgenden Analysen englischer Steine von DAVY (1), LOFTUS (2), MULGRAVE (3), und eines Boulogner Kalks von DRAPPIER (4)

	1.	2.	3.	4.
Kalk	55·0	55·5	55·0	55·0
Thonerde	9·0	5·0	7·5	7·5
Manganoxyd, Eisenoxyd	13·0	10·5	13·5	11·4
Kieselsäure	22·0	25·5	21·0	23·9.

Nach einer Analyse SCHAFHÄUTL's (7), woraus sich auch die mit Salzsäure aufschliessbaren Theile ergeben, enthält der ebenfalls hierher gehörende Sheppey-Stein:

	In Säuren löslich	In Säuren unlöslich
Kieselsäure	—	16·51
Thonerde	0·41	4·20
Eisenoxyd	—	1·03
Kohlensaures Eisenoxydul	5·50	—
Manganoxyd	—	0·61
Kohlensaures Manganoxydul	1·55	—
Kohlensaurer Kalk	67·12	—
Kohlensaure Magnesia	1·33	—
Magnesia	—	0·41
Kali, mit Spuren Natron	—	0·88
	75·91	23·64.

Auch an andern Orten, so in Deutschland bei Altdorf in der Gegend von Nürnberg, bei Culmbach, auf der Insel Rügen finden sich ganz ähnliche Steine.

Nachdem durch eine Reihe von Untersuchungen, wozu in erster Linie diejenigen von FUCHS (1830) zu zählen sind, das Wesen in der Zusammensetzung der hydraulischen Kalke erkannt worden war, fand man fast allerwärts geeignete

Materialien, und die Fabrikation des Cements nahm einen raschen Aufschwung. Die meisten thonhaltigen Kalksteine, in welchen kohlensaurer Kalk und Thonrest in richtigem Verhältniss enthalten sind, lassen sich durch einen richtig geleiteten Brennprocess zu hydraulischem Kalk brennen. Der Erfahrung gemäss liefern thonhaltige Kalke mit 22—25% Thonrest den vorzüglichsten hydraulischen Mörtel. Sie lassen sich auch am leichtesten brennen. Solche mit weniger als 20% Thon brennt man langsam und nicht zu stark, während bei 30% und mehr Thongehalt rasch und stark gebrannt werden muss. Es richtet sich sonach das Brennen in erster Linie nach dem Thongehalt des Kalkes, wobei vor Allem auch noch der dem Thone immer beigemischte Quarzsand von grossem Einfluss ist. Grober Sand setzt sich beim Brennen viel langsamer und unvollständiger mit dem Kalk um als feiner Staubsand oder als die feinvertheilten Thonerdesilicate, ja es verhindern grobe Quarzkörner die Einwirkung auf die Silicate, so dass man aus Material mit grobem Sand gar nicht oder nur schwer einen gleichmässigen Cement erhalten kann. Je feiner der beigemengte Thon und dessen Sand, desto besser eignet sich der Kalkstein für Cementbereitung. Hierüber giebt eine Schlämmanalyse Aufschluss. Endlich ist auch noch die sonstige physikalische Beschaffenheit des Materials von Einfluss; je dichter und fester der Kalk, desto dichter ist auch das Produkt und umso fester wird der hydraulische Kalk nach dem Erhärten.

Entsprechend der Häufigkeit seines Vorkommens wird deshalb der Mergel auch am häufigsten zur Bereitung von hydraulischem Kalk benutzt und derselbe liefert einen um so besseren hydraulischen Mörtel, je mehr er sich bezüglich seines Kalk- und Thon-Gehalts der oben angegebenen Normalzusammensetzung nähert.

Durch Gattiren thonarmer und thonreicher Materialien lassen sich oftmals gute Cementmischungen erzielen. Die folgende Zusammenstellung nach MICHAELIS enthält eine Anzahl von Analysen hydraulischer Kalke vor und nach dem Brennen von verschiedener Qualität.

I. Magere hydraulische Kalke.

a) Ungebrannt, auf wasserfreien Zustand berechnet.

		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
In Salzsäure löslich	Kohlens. Kalk	89·0	88·0	87·71	86·87	86·19	82·5	82·82
	„ Magnesia	2·0	—	—	3·90	—	4·1	3·76
	„ Eisenoxydul	—	1·89	0·42	—	0·85	—	—
	„ Manganoxydul	—	—	—	—	0·66	—	—
In Salzs. unlöslich	Eisenoxyd		0·90		4·23	—	—	1·66
	Thonerde	9·0	3·26	9·37	—	7·08	13·4	—
	Kieselsäure		3·82		5·00	4·64	—	11·76

b) In gebranntem Zustande.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kalk	83·36	84·16	83·56	81·44	79·09	75·06	75·30
Magnesia	1·59	—	—	3·11	—	3·17	2·91
Thonerde		5.56		—	11·60	21·77	—
Eisenoxyd		3·74		7·08	0·96	—	2·69
Manganoxyd	15·05	—	16·42	—	0·74	—	—
Kieselsäure		6·52		8·36	7·60	—	19·09
Sand und Thon		—		—	—	—	—

1. Gryphitenkalk von Digna, Jura (Berthier). 2. Omberg's Kalk (Pasch). 3. Kalksteinknollen von Motala (Pasch). 4. Kalkstein von Holkin Mountain bei Holywell in Flintshire (Muspratt). 5. Falhagens's Kalk (Pasch). 6. Kalkstein von Nismes (Berthier). 7. Kalkstein von Holkin Mountain (Muspratt). 8. Kalk von Grenoble (Vicat).

II. Mittelmässige hydraulische Kalke.

a) Ungebrannt, auf wasserfreien Zustand berechnet.

		1.	2.	3.	4.	5.	6.
In Salzsäure löslich	Kohlens. Kalk . . .	80·00	76·5	72·9	76·82	63·1	84·48
	„ Magnesia . .	1·50	3·0	9·3	2·81	12·3	—
	„ Eisenoxydul .	—	3·0	—	3·21	2·4	—
	„ Manganoxydul	—	1·5	—	—	—	—
In Salzs. unlöslich	Eisenoxyd	—	—	5·3	1·86	2·2	1·03
	Thonerde	1·0	3·6	2·7	3·75	5·3	3·91
	Kieselsäure	17·0	11·6	7·4	11·03	11·2	10·57

b) In gebranntem Zustande.

<table>
<tr><th></th><th>1.</th><th>2.</th><th>3.</th><th>4.</th><th>5.</th><th>6.</th><th>7.</th><th>8.</th></tr>
<tr><td>Kalk . . . .</td><td>70·54</td><td>68·19</td><td>65·73</td><td>68·56</td><td>56·01</td><td>74·83</td><td>72·00</td><td>71·13</td></tr>
<tr><td>Magnesia . .</td><td>1·12</td><td>2·66</td><td>7·25</td><td>2·09</td><td>9·28</td><td>—</td><td>1·67</td><td>1·87</td></tr>
<tr><td>Thonerde . .</td><td>1·57</td><td>5·73</td><td>4·25</td><td>5·84</td><td>8·88</td><td>6·34</td><td rowspan="2">5·67</td><td>3·16</td></tr>
<tr><td>Eisenoxyd . .</td><td>—</td><td>3·29</td><td>8·52</td><td>6·32</td><td>6·18</td><td>1·67</td><td>4·00</td></tr>
<tr><td>Manganoxyd .</td><td>—</td><td>1·64</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Kieselsäure . .</td><td>26·77</td><td>18·47</td><td>11·95</td><td>17·18</td><td>17·75</td><td>17·14</td><td>20·67</td><td>16·83</td></tr>
<tr><td>Sand und Thon</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>3·00</td></tr>
</table>

1. Mergel von Senouches, bei Dreux (Collet-Descotils). 2. Secundärer Kalk von Metz (Berthier). 3. Kalk von Horb, Württemberg (Knauss). 4. Cementstein von Hausbergen bei Minden (Muspratt). 5. Kalk von Horb (Knauss). 6. Kalk von Fécamp (Rivot). 7. Kalk von Plassac, Gironde (Vicat). 8. Kalk von Paviers, Indre-et-Loire (Vicat).

III. Stark hydraulische Kalke.

a) Ungebrannt, zum Theil auf wasserfreien Zustand berechnet.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
In Salzsäure löslicher Theil	Kohlensaurer Kalk	62·47	76·82	66·67	67·86	55·87	59·33	61·08	68·02	70·64	68·7	66·81	63·0	57·2	63·8	57·8	52·4	84·8	83·93
	Kohlensaure Magnesia	1·35	2·81	1·50	5·62	0·60	0·88	1·08	1·60	1·02	2·3	—	4·0	3·6	1·5	5·7	7·0	—	—
	Kohlensaures Eisenoxydul	5·85	3·21	6·55	3·30	—	—	—	—	—	—	3·49	—	6·6	11·6	—	—	—	—
	Eisenoxyd	—	—	—	—	5·03	6·93	4·95	2·61	2·58	2·3	—	—	—	—	6·3	11·6	—	—
	Thonerde	0·93	0·89	—	—	1·16	4·07	2·83	5·13	2·86	1·6	—	—	—	—	1·1	4·3	—	—
In Salzsäure unlöslicher Theil	Thonerde	7·72	2·86	5·01	4·18	2·60	1·63	0·80	1·04	3·08	3·8				5·7	2·4	2·5	0·6	0·65
	Eisenoxyd		1·86	1·55	1·13	2·04	1·10	1·36	1·30	1·40	2·10				—	1·9	1·2	0·5	Spur
	Kalk	0·12	0·12	—	0·15	0·70	—	—	—	—	—				—	—	—	—	—
	Magnesia	0·30	0·05	—	0·57	—	—	—	—	—	—	29·54	27·0	25·2	—	—	—	—	—
	Kali	—	—	1·01	—	0·35	0·28	0·35	0·24	0·55	0·7				—	0·9	0·8	—	—
	Natron	—	—		—	0·50	0·46	0·32	0·62	0·82	0·3				—	0·2	0·2	—	—
	Kieselsäure	20·93	1·03	16·96	15·57	29·19	20·14	24·05	12·70	15·92	17·80				14·0	21·9	17·2	12·4	13·75
	Wasser etc.	—	—	—	—	1·04	4·12	2·28	6·12	0·79	0·4	—	6·0	7·4	3·4	1·8	2·8	1·7	1·77

b) In gebranntem Zustand:

	1 u. 2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Kalk	58·88	55·65	59·10	43·73	48·68	49·56	60·95	58·80	56·44	53·93	55·05	50·44	55·69	46·36	41·36	77·87	76·55
Magnesia	2·25	1·59	4·98	0·40	0·62	0·73	1·22	0·73	1·60	—	2·90	2·71	1·12	3·93	4·73	—	—
Thonerde	7·24	7·47	6·47	5·14	8·35	5·23	9·87	8·83	7·92				8·88	5·01	9·65	1·00	1·00
Eisenoxyd	7·97	9·05	5·28	9·66	11·77	9·35	6·26	5·92	6·46				12·47	11·74	18·86	0·82	Spur
Kali	—	1·51	—	0·48	0·41	0·50	0·39	0·82	1·03	46·07	42·05	46·85	—	1·29	1·13	—	—
Natron	—		—	0·68	0·67	0·46	0·98	1·22	0·44				—	0·29	0·28	—	—
Kieselsäure	23·66	25·27	24·12	39·90	29·50	34·67	20·32	23·67	26·12				21·82	31·36	24·41	20·33	22·39

1. und 2. Cementstein von Hausbergen bei Minden (MUSPRATT). 3. Kalknieren des London-clay, »Sheppeystone«: (Mittel aus 6 Analysen). 4. Kalkstein vom Krienberge bei Rüdersdorf. 5., 6., 7., 8. Bayrischer Mergel (FEICHTINGER). 9. Mergel von Perlmoos bei Kufstein in Tyrol (FEICHTINGER). 10. Kalkstein aus der Grafschaft York, Whitby-Cement (KNAUSS). 11. Kalksteinknollen von Motala, geschätztere Sorte (PASCH). 12. Kalkstein von Argenteuil (VICAT). 13. Kalkstein von Pouilly, Côte-d'Or (VICAT). 14. Kalk von Vassy (VICAT). 15. Kalkstein aus der Grafschaft Essex, Harwich-Cement (KNAUSS). 16. Kalkstein aus der Grafschaft Kent, Sheppey-Cement (KNAUSS). 17. Kalk von Theil, Carrière Alignole, Mittel aus 6 Analysen (RIVOT). 18. Kalk von Theil, Carrière Gaillant, Mittel aus 3 Analysen (RIVOT).

Die für hydraulischen Kalk und Roman-Cement geeigneten Mergel treten in zahlreichen Fundstätten auf und werden dementsprechend jetzt auch fast in allen Ländern ausgebeutet und auf Cemente verarbeitet. Nächst dem englischen und französischen erfreuen sich insbesondere die Kufsteiner Cemente schon seit lange grosser Beliebtheit. Sie werden aus dem Mergel eines in der Umgegend von Kufstein sich findenden Lagers schon seit den 30er Jahren gewonnen und sind von FEICHTINGER (8) eingehend untersucht worden. Auch die Bayrischen oder Ulmer-Cemente, von FEICHTINGER, PETTENKOFER u. a. untersucht und aus einem in den bayrischen Voralpen vorkommenden Mergelkalk gewonnen, sind berühmt.

Nach ZWICK (9) werden in Deutschland vielfach auch bituminöse Schiefer für Cementfabrikation verwendet. DORN (10) empfiehlt bitumenreiche Liasschiefer, wobei das beigemischte Bitumen zugleich als Heizmaterial dient. Auch thonreiche Muschelkalke in den Vogesen, in der Lüneburger Heide, in Hessen etc. hat man schon auf hydraulischen Kalk verarbeitet.

Das Brennen des hydraulischen Kalks wird im Allgemeinen in gleicher Weise ausgeführt wie beim Portland-Cement, worüber weiter unten die nöthigen Angaben gemacht sind. Durch das Erhitzen wird zunächst der Kalk gebrannt und wirkt dann im kaustischen Zustand auf die Silicate derart aufschliessend ein, dass nach dem Brennen fast nur noch in Säuren lösliche Kieselsäure vorhanden ist. Ausserdem enthalten die hydraulischen Kalke durchweg einen Ueberschuss von nicht gebundener Kalkerde, welche beim Benetzen das Zerfallen der einzelnen Stücke veranlasst.

III. Der Portland-Cement wird nach der oben gegebenen Definition erhalten durch Brennen natürlicher oder künstlicher Gemische von Kalk und Thon bis zur Sinterung und hat seinen Namen von dem zuerst von ASPDIN (1824) in Leeds dargestellten hydraulischen Cement, welcher durch Brennen eines innigen Gemisches von gelöschtem Kalk und Thon erhalten und nach seiner äusseren Aehnlichkeit mit dem in England zu Bauzwecken vielfach verwendeten Portlands-Thon Portland-Cement genannt wurde. Schon vorher hatte man in Frankreich erfolgreiche Versuche der Herstellung von Cement durch Brennen künstlicher Mischungen gemacht, wobei vor Allem die eingehenden Untersuchungen und erfolgreichen Bestrebungen VICAT's zu erwähnen sind. Der letzte Schritt geschah durch PASWEY (1828), welcher fand, dass durch Brennen eines Gemisches blauen Thons des Medway-Flusses mit trocknem Kreidepulver ein ausgezeichneter Cement erhalten wird. Erst spät fasste die Fabrikation des Portland-Cements auch in Deutschland Fuss, indem GIEROW 1850, BLEIBTREU 1852 in Stettin Portland-Cement darstellten.

Die Rohmaterialien für Portland-Cement bestehen aus Kalk und Thon, welch' letzterer insbesondere die Kieselsäure zu liefern hat. Nur versuchsweise hat man auch Feuerstein und Infusorienerde als Kieselsäure-Material angewendet.

Als Kalk eignet sich jeder natürliche oder künstlich erhaltene kohlensaure Kalk, der von genügender Reinheit ist. In der Praxis verwendet man jedoch vorwiegend die leichten, porösen Materialien und nicht den dichten Kalkstein, weil dieser durch die nothwendige Zerkleinerung zu viele Schwierigkeiten und Kosten verursacht. Insbesondere kommen sonach Kreide, leichter Mergel und Süsswasserkalke in Betracht. In gewissen Mergelarten ist der Thon qualitativ und quantitativ derart vertreten, dass daraus durch Brennen bis zur Sinterung ohne weiteren Zusatz direkt Portland-Cement gewonnen werden kann. Hierzu gehört vor Allem der von FEICHTINGER (12) analysirte Mergel bei Perlmoos in Tyrol, der hier in einem fast unerschöpflichen Lager vorhanden sein soll.

Der Thon für Portland-Cement hat ebenfalls ganz bestimmten Anforderungen zu entsprechen; er muss möglichst homogen sein und aus möglichst fein vertheilten, plastischen Massentheilchen bestehen. Insbesondere darf man mit blossem Auge keine fremden, gröberen Bestandtheile erkennen, eventuelle krystallinische Einschlüsse, wie Sand und Silicate, seien möglichst feinkörnig und gleichmässig durch die ganze Masse vertheilt. Zwischen den Zähnen darf er nicht knirschen und mit Wasser zu einem Brei angemacht, muss er sich geschmeidig, nicht aber rauh und griffig anfühlen. Dass man die Menge des beigemischten Sandes durch Schlämmanalyse feststellt, ist schon weiter oben bemerkt worden; je weniger Sand, und je feiner vertheilt der letztere, desto besser der Thon. Ganz feiner Staubsand soll in seiner Wirkung dem reinen Thon ziemlich gleich kommen. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung weiss man, dass der Thon um so werthvoller ist für Cement-Fabrikation, je mehr Kieselsäure in seiner kieselsauren Thonerde derselbe enthält. Die folgende Zusammenstellung enthält die Analysen einer Anzahl für Bereitung von Cement erprobter Thonsorten nach MICHAELIS.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure	60·06	59·25	60·00	62·48	68·45	64·72
Thonerde	17·79	23·12	22·22	20·00	11·64	24·27
Eisenoxyd	7·08	8·53	8·99	7·33	14·80	7·64
Kalk	9·92	—	4·18	6·30	0·75	1·89
Magnesia	1·89	2·80	1·60	1·16	—	—
Kali	2·50	1·87	1·49	1·74	1·30	—
Natron	0·73	1·60	0·72	0·37	2·10	—
Gyps	0·60	2·73	0·89	0·60	—	—

1. Thon aus der Provinz Sachsen (MICHAELIS), 2. aus Vorpommern (MICHAELIS), 3. vom Oberharz (MICHAELIS), 4. aus der Mark Brandenburg (MICHAELIS), 5. Medway-Thon (FEICHTINGER), 6. Medway-Thon (FARADAY).

Bezüglich des in den Thonen neben Thonerde und Kieselsäure immer vorhandenen Eisenoxyds ist zu bemerken, dass ein geringer Gehalt vortheilhaft, ein grösserer Gehalt dagegen nachtheilig wirkt.

Die Mischung der Materialien hat zum Zweck, aus bestimmten Mengen von Kalk und Thon, bezw. von Mergel und Kalk oder Thon Compositionen herzustellen, die nach dem Brennen die Zusammensetzung notorisch guter Cemente haben. Vorzügliche Cemente lassen sich in ihrer Zusammensetzung meist auf

die Formel $10(Al_2O_3, SiO_2), 20CaO$ zurückführen, entsprechend z. B. den Hauptbestandtheilen in Procenten:

Kalk	58·06
Kieselsäure	25·72
Thonerde	7·09
Eisenoxyd	3·23.

Nach diesen Mengenverhältnissen hat man sich bei Mischung der Materialien in erster Linie zu richten, wobei noch zu bemerken ist, dass bezüglich der relativen Mengen zwischen Kalk und Thon dieselben Normen gelten wie beim hydraulischen Kalk und Roman-Cement. Dabei werden auf der einen Seite Kalk und Alkalien, auf der andern Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, auch Schwefelsäure verrechnet. Die Magnesia, welche man früher als Kalk ersetzend in die Rechnung mit einführte, muss dabei gänzlich unberücksichtigt bleiben.

Aufbereitung der Rohmaterialien. Diese ist für das Gelingen des nachfolgenden Brennprocesses von grösster Wichtigkeit, denn nur wenn die beiden Materialien Kalk und Thon in feinstes Pulver verwandelt und aufs innigste miteinander vermischt sind, findet beim Brennen des Gemisches diejenige innige Berührung der einzelnen Theilchen statt, welche die Bildung der hydraulischen Verbindung bedingt. Man kann dabei die Rohstoffe in trocknem Zustande zerkleinern und mischen (trockner Process), oder aber im Wasser zertheilen bezw. schlämmen und nass mischen (nasser Process), oder aber den durch Schlämmen mit Wasser erhaltenen Kalkbrei mit trocknem Thonpulver vermengen (halbnasser Process). Thone, auch weichere Kalke und Mergel werden vor ihrer Zerkleinerung meist getrocknet, wozu man sich der trocknen Zugluft und der Sonnenwärme, gewöhnlich jedoch der künstlichen Erwärmung bedient. Das Material wird dabei auf grossen Darrböden oder Tennen, unter deren aus Eisenplatten, Backsteinen etc. gebildetem Boden Feuerluft circulirt, ausgebreitet, öfters umgewendet und so lange getrocknet, bis beim Durchbrechen der einzelnen Stücke auch im Inneren keine Feuchtigkeit mehr wahrzunehmen ist. Hartes Material, so insbesondere harte Kalksteine, trocknet man, falls es überhaupt nothwendig ist, in besonderen Trockenkammern oder Trockenöfen. Je vollständiger die Stoffe getrocknet sind, desto leichter und vollständiger gelingt ihre Zerkleinerung. Als Zerkleinerungsapparate bedient man sich je nach Beschaffenheit der Materialien der Steinbrecher zum Vorbrechen grosser und fester Stücke, insbesondere des Kalksteins, ferner der Walzwerke, der Kollermühlen, der gewöhnlichen Mühlen mit horizontalen Steinen, der Desintegratoren. Nach den Zerkleinerungsapparaten passiren die gemahlenen Massen Siebvorrichtungen, meist aus mit Drahtgewebe überzogenen Trommeln bestehend, in denen die gröberen Theile zurückgehalten werden. Man nimmt dabei für feste Materialien die Maschenweite geringer (500 Maschen pro Quadratcentimeter) als für weichere (360 Maschen pro Quadratcentimeter), weil, je fester das Material, um so kleiner das Korn sein muss. Das Mischen der Materialien geschieht erst nach deren Zerkleinerung und zwar am einfachsten durch Einwerfen der abgewogenen Mengen beider Theile in eine Mischtrommel, bestehend in einem rotirenden Holz- oder Blech-Cylinder, dessen Innenwandungen mit Hubblechen etc. versehen sind. Es folgt das Einsumpfen der Mischung mit Wasser, event. das Homogenisiren durch ein- oder mehrmalige Bearbeitung in einer Thonschneidemaschine und das Formen der Ziegel, was entweder durch Handarbeit oder mittelst sogen. Ziegelpressen geschehen kann. Die Steine werden schliesslich in Trockenschuppen an der Luft oder in besonderen künst-

lich erwärmten Darr-Räumen getrocknet. Als Trockenluft lässt sich die aus den Kesselfeuerungen und Brennöfen entweichende Abhitze mit Vortheil ausnützen. Einrichtungen dieser Art sind von SCHOTT, von NAGEL und KÄMP (13), von LIPPOWITZ (14), BOCK und Gebr. WHITE (15), DIETZSCH (16) beschrieben.

Weit häufiger als der vorstehend beschriebene trockne Process kommt die sogen. nasse Aufbereituug der Materialien zur Anwendung. Kalk und Thon werden dabei nach ihrer Zerkleinerung in bestimmtem Mengenverhältniss einem Schlämmprocess unterworfen, wobei es darauf ankommt, die mit Wasser angemachten Pulver in einen feinen Schlamm zu verwandeln. Es gelingt dies leicht mit Thon und weichen Mergelarten in der Weise, dass man das Material in einem Rührtrog mit Wasser umarbeitet und durch einen gleichmässig durch den Trog sich bewegenden Wasserstrom die suspendirten Theile fortführt, um sie dann in grossen Schlämmbassins wieder absetzen zu lassen. Zwischen Rührtrog und Absatzbehälter sind meist noch Vorrichtungen zum Zurückhalten gröberer Theile und des Sandes angebracht. Feste und dichte Kalksteine und Mergel müssen, um geschlämmt werden zu können, vorher auf nassen Mühlen gemahlen werden; reinen Kalk kann man auch behufs nachheriger inniger Mischung vorher brennen und dann durch Ablöschen in einen feinen Schlamm verwandeln. Beim Aufgeben von Kalk und Thon in den Schlämmapparat muss berücksichtigt werden, dass während der Schlämmarbeit je nach Beschaffenheit der Materialien mehr von dem einen oder von dem andern ausgeschieden wird, und muss deshalb, um in den Schlämmbassins zu den richtigen Proportionen zu gelangen, ein durch Erfahrung festgestellter Ueberschuss eines der beiden Materialien in den Schlämmapparat gegeben werden. Endlich ist zu berücksichtigen, dass entsprechend den verschiedenen specifischen Gewichten und Korngrössen in den Schlämmbassins ungleichmässige Ablagerungen entstehen, die durch das sogen. Nachmischen in steifteigiger Form, sei es in den Schlämmbassins selbst durch Rührwerke oder Handarbeit, in besonderen Sümpfen oder in eigenen Kalk- bezw. Thonschneidemaschinen zu einer völlig homogenen Masse vermischt werden müssen. Das Formen und Trocknen der Steine geschieht in gleicher Weise wie beim trocknen Process.

Beim halbnassen Process mischt man zu dem durch Schlämmen zerkleinerten und gereinigten Kalkschlamm trocknes Thonpulver in genau abgewogener Menge. Für Bestimmung der richtigen Thonmenge muss selbstverständlich immer eine Feststellung des Wassergehalts des Kalkschlamms erfolgen. Die Mischung beider Stoffe geschieht durch Durcharbeiten, Rühren, zuletzt mit der Mischmaschine.

Das Brennen des Cementes wird meist in Schachtöfen oder in Ringöfen ausgeführt. Die Schachtöfen unterscheiden sich von den gewöhnlichen Kalkbrennöfen für periodischen Betrieb im Wesentlichen nur durch eine sehr solide Ausführung mit feuerfesten Steinen, sowie durch Zugschornsteine, welche auf die Gicht des Ofens aufgesetzt sind. Die Beschickung des Ofens geschieht schichtenweise mit Coaks und zu brennenden Steinen, wobei die relative Dicke der Coaksschicht nach der zu erzeugenden Hitze, die für die verschiedenen Materialien sehr verschieden ist, zu wählen ist. Die Entzündung geschieht von dem unten befindlichen Rost aus und wird der Ofen nach dem Anstecken so lange sich selbst überlassen, bis er völlig ausgebrannt ist. Bei 5 Tonnen fassenden Oefen rechnet man nach ZWICK 24 Stunden, bei 100—150 Tonnen 30—40 Stunden Brennzeit. Die gebrannten Steine werden entweder noch heiss oder nach ihrem

Erkalten herausgeschafft, wobei zur Trennung verschmolzener Massen meist Brecheisen zur Anwendung kommen müssen. BERTINA (17), TOMEI (18) u. A. haben continuirlich arbeitende Cement-Schachtöfen construirt. Mit TOMEI's Ofen soll eine Ersparniss von 30 ⅌ Brennstoff erzielt werden.

Mehr und mehr werden in den letzten Jahren die Schachtöfen auch in den Cementfabriken durch die HOFMANN'schen Ringöfen, besonders in der von LIPOWITZ zuerst vorgeschlagenen oblongen Form ersetzt. Die Oefen bestehen aus einer grösseren Anzahl mit einander communicirender Kammern, die zusammen einen ringförmigen Canal bilden. Jede einzelne Kammer kann durch besondere Ventile oder Thüren mit der äusseren Luft, mit der benachbarten Kammer oder mit dem in der Mitte stehenden Zugschornstein in Verbindung gebracht werden. Ist der Ringcanal in 12 Kammern getheilt, so strömt die frische Luft beispielsweise in Kammer 1 ein, geht in Kammer 2, 3 u. s. f., um schliesslich aus Kammer 10 in den Schornstein zu entweichen (2 Kammern sind immer in Füllung bezw. Entleerung begriffen). Das Brennmaterial wird an der, der Lufteinströmung entgegengesetzten Stelle des ganzen Ringcanals, also etwa bei Kammer 5, 6 und 7 eingeworfen und in diesen Kammern findet sonach der Hauptbrand statt. Nur die abziehende Feuerluft geht noch durch Kammer 8, 9, 10, um die hier befindlichen Steine vorzuwärmen. Ist der Inhalt von Kammer 5 genügend gebrannt, so schreitet man mit Einleitung der Luft, Einwurf des Brennmaterials und Ableitung der Feuerluft um je eine Kammer vor, es sind also dann Kammer 2—11 in Function, 12 und 1 in Entleerung und Füllung begriffen, in den Kammern 6, 7, 8 wird geheizt, und in gleicher Weise geht es von Kammer zu Kammer weiter. Durch die einströmende kalte Luft wird der Inhalt der Kammern, durch welche sie strömt um zu den in Brand befindlichen Kammern zu kommen, soweit abgekühlt, dass beim jeweiligen Ausschalten einer Kammer sofortige Entleerung und dann Wiederfüllung derselben eintreten kann. Die Luft selbst wird dabei vorgewärmt (s. auch das Kapitel Thonwaaren). Die kleinsten Ringöfen liefern täglich 2500, die grössten 50000 und mehr Steine. Abgesehen von continuirlichem Betrieb hat der Ringofen gegenüber dem Schachtofen die Ersparung von 40—70 ⅌ Brennmaterial voraus. Auch Ringöfen mit Generatorgasfeuerung sind neuerdings in Anwendung.

Die Brenntemperatur muss für jedes Material besonders ausprobirt werden, sie hält sich im Allgemeinen auf Weissgluth (2000°), schwankt jedoch bei verschiedenen Materialien sehr erheblich. Hauptsache ist, dass alle Cementsteine gleichmässig erhitzt werden. Die an der Cementmasse sich zeigenden Farbenänderungen werden zur Beurtheilung des Brennprocesses benutzt. Durch dunkle Rothgluth geht der kohlensaure Kalk in Aetzkalk über, wird der Thon aufgeschlossen und nimmt die Masse eine gelblichbraune Farbe an. Die Erhärtungsfähigkeit ist noch gering. Mit beginnender Weissgluth färben sich die Steine dunkler, und der vorher gebildete Aetzkalk wirkt theilweise auf das Thonerde-Silicat ein, während bei heller Weissgluth der Cement eine grünlichgraue Färbung annimmt und die Erhärtungsfähigkeit am grössten ist. Bei noch weiterer Steigerung der Hitze nimmt der Cement an Qualität rasch ab.

Die gebrannten Cementsteine stellen eine gesinterte, mehr oder weniger poröse Masse dar, die an einzelnen Stellen glasartig geschmolzen erscheint. Die Farbe sei graugrün.

Schliesslich werden die Massen zerkleinert und pulverisirt, wobei es,

wie neuere Untersuchungen von R. DYCKERHOFF, H. DELBRÜCK u. A. dargethan haben, zur Erzeugung eines stark bindenden Cementes lediglich darauf ankommt, möglichste Feinkörnigkeit zu erzielen. Für die erste Zerkleinerung der groben Stücke dienen meist Steinbrecher, manchmal auch Brechwalzen und Desintegratoren, während die Zerkleinerung auf feinstes Mehl in den, den gewöhnlichen Mahlmühlen entsprechenden Cementmühlen, neuerdings auch in Schleudermühlen und in Walzwerken (19) zur Ausführung kommt. Behufs Ausschluss der gröberen Theile passirt dann das Cementmehl noch Sieb- und Beutelvorrichtungen. Diese bestehen aus Cylindersieben, die mit feinst durchlochtem (1 Millim.) Blech, mit Metalldrahtnetz oder Gaze bespannt sind. Zum Versand kommt der Cement in Säcke oder in Fässer und muss überhaupt vor seinem Gebrauch vor Kohlensäure und Feuchtigkeit der Atmosphäre möglichst geschützt werden. Durch die Zusätze, welche dem Cement manchmal vor dem Brennen, manchmal erst nach und während des Pulverisirens gegeben werden, verfolgt man sehr verschiedene Zwecke. So mischt man der Cementmischung manchmal leicht schmelzbare Stoffe wie Diabas (20), Diorit, Eisenerz u. a., auch Flussspath bei, von welchen nach ERDMENGER (21) insbesondere der letztere das Sintern der Steine wesentlich befördern soll, ohne zu glasigem Zusammenschmelzen Veranlassung zu geben. Als Zuschlag, der nach dem Brennen, also erst dem pulverisirten Cement gegeben wird, spielt in neuerer Zeit insbesondere die Hochofenschlacke eine hervorragende Rolle. Durch eingehende Untersuchungen R. DYCKERHOFF's (22) und neuerdings auch BÖHME's (Generalversammlung deutscher Cement-Fabrikanten 1884) ist dargethan, dass Hochofenschlacke sowohl als auch andere Zusätze (Pulver von Kalkstein und von Kalk, Feinsand) die Festigkeit des normalen Cement-Mörtels im Allgemeinen vermindern; nur nach langer Bindezeit erhöhen Zusätze von Puzzolanerde, Trass, Schlacke, wie auch MICHAELIS (23) constatirt hat, die Festigkeit gewisser Mörtel. Der Verein deutscher Cement-Fabrikanten lässt deshalb Zuschläge höchstens in einer Menge von 2 % zu. Ueber die Wirkung des Sandes und des Kalkes als Zuschläge beim Anmachen des Cementes liegen ebenfalls Versuche von DYCKERHOFF (24) vor, nach welchen der Kalk bei mageren hydraulischen Kalken sehr günstig wirkt, fette Cemente dagegen verschlechtert. Positiv schädlich wirken die Sulfate, Sulfite, Hyposulfite, Sulfide des Calciums, ebenso Schwefeleisen (25). Als färbende Zusätze werden nach DYCKERHOFF (26) genommen für Schwarz: Braunstein, für Roth: *Caput mortuum*, Grün: Ultramaringrün, Blau: Ultramarinblau, Gelb und Braun: Ocker.

Seiner Zusammensetzung nach besteht auch der Portland-Cement aus aufgeschlossener Kieselsäure und Thonerde, welche mit der durch das Brennen gebildeten Kalkerde theilweise in Verbindung getreten sind. LE CHATELIER (27) hat durch Untersuchung von Cement-Dünnschliffen mittelst des Polarisationsmikroskops in Verbindung mit Synthesen der betreffenden Verbindungen folgende Bestandtheile erkannt: Tricalciumaluminat, Al_2O_3, $3CaO$, Calciumsilicat (Kalkperidot), Ca_2SiO_4, nach ihm der wesentlich wirksame und vorherrschende Bestandtheil, Ferroaluminat, $2(AlFe)_2O_3$, $3CaO$, letzteres besonders leicht schmelzbar; LANDRIN (28) dagegen glaubt, dass die beiden löslichen Calciumaluminate Al_2O_3, $2CaO$ und Al_2O_3, CaO in den Cementen enthalten sind.

Aus den in folgender Tabelle enthaltenen Portland-Cement-Analysen ergiebt sich die im Grossen und Ganzen übereinstimmende Zusammensetzung der verschiedenen Cement-Sorten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kalkerde	61·350	62·472	61·459	60·23	62·81	61·64	61·91	57·18	62·02
Magnesia	0·669	0·841	0·449	0·82	1·14	—	1·15	1·32	1·13
Thonerde	8·869	8·763	6·593	6·92	5·27	6·17	7·66	9·20	6·52
Eisenoxyd	4·998	4·412	5·386	3·41	2·00	2·13	2·54	5·12	2·82
Kali	0·978	1·100	0·437	0·73	1·27 (Kali + Natron)	—	0·77	0·58	0·57
Natron	—	—	0·429	0·87		—	0·46	0·70	1·70
Kieselsäure	20·990	18·917	21·307	24·07	23·22	23·00	24·19	23·36	22·58
Schwefelsäure	0·886	0·929	1·422	1·67	—	—	—	0·64	1·15
Schwefels. Kalk	—	—	—	—	1·30	—	—	—	—
Unlösliches	1·260	2·566	2·894	1·47	2·54	—	1·32	—	—
Kohlensäure	—	—	—	—	—	—	—	1·90	1·51 (Kohlensäure + Wasser)
Wasser	—	—	—	—	—	—	—	—	

1., 2. und 3. Folkestoner-Cement (29). 4. Cement WHITE-BROTHERS (MICHAELIS). 5. Cement von Stettin (MICHAELIS). 6. Stern-Cement (MICHAELIS). 7. Wildauer Cement (MICHAELIS). 8. Cement von Bonn (FEICHTINGER). 9. Gebr. HEYN, Lüneburg (Prüfungsstation für Baumaterialien, Berlin).

Nach R. FRESENIUS (Bericht über die Generalversammlung deutscher Cement-Fabrikanten 1884) soll reiner Portland-Cement hinsichtlich seines chemischen Verhaltens folgende Grenzzahlen aufweisen: einen Glühverlust zwischen 0·34 und 2·59 %; Alkalität der Wasserlösung von 0·59, entsprechend 4·0—6·25 Cbcm. $\frac{1}{10}$ Normalsäure; einen Verbrauch von Normalsäure durch 1 Grm. Cement zwischen 18·8 und 21·67 Cbcm.; eine Reductionswirkung gegen Chamäleonlösung, so, dass 1 Grm. Cement entspricht zwischen 0·79 und 2·8 Milligrm. übermangansaurem Kali; eine Kohlensäureaufnahme durch 3 Grm. Cement von 0—1·8 Milligrm.

Form und Feinheit des Kornes sind für die Bindekraft nächst der chemischen Zusammensetzung in erster Reihe massgebend. Portland-Cement zeigt unter dem Mikroskop mehr schiefrige, dicht auf einander liegende Theilchen, die hydraulischen, beim Brennen nicht gesinterten Kalkpulver dagegen bestehen aus mehr kugelförmigen Partikelchen. Da im ersteren Fall die Berührungsflächen weit grösser sind als im letzteren, erklärt sich dadurch die grössere Bindefähigkeit und Dichtheit des pulverförmigen Portland-Cementes. Die gröberen Theile des Cementpulvers spielen nur die Rolle von Sand; MICHAELIS giebt an, dass bei gewöhnlich gemahlenem Portland-Cement 20—40 % nicht durch ein Sieb von 900 Maschen pro 1 Quadratcentim. hindurchgehen und dass diese unwirksam sind. Ein guter Cement darf auf einem solchen Sieb nicht über 25 % Rückstand hinterlassen.

Die Farbe des Cementes soll grau, nicht ins gelbliche, vielmehr ins bläuliche spielend sein. Bläuliche Farbe deutet auf hohen Kalkgehalt gegenüber Eisen, dunkelgrüne Färbung bei gutem Brande auf hohen Eisengehalt.

Das specifische Gewicht der Cemente ist eingehend von ERDMENGER (30), ARON (31) u. A. studirt; es schwankt zwischen 2·7 und 3·2 und ist im Allgemeinen bei gut gebrannten, garen Sorten höher als bei ungaren. Nach dem Bericht der Generalversammlung deutscher Cementfabrikanten des Jahres 1884 soll guter Portland-Cement ein spec. Gew. von mindestens 3·125, jedenfalls nicht unter 3·1 zeigen.

Die Wasserdichtigkeit ist für Verwendung des Cementes zu Röhren, wasserdichten Behältern etc. von grosser Wichtigkeit. MICHAELIS (32) hat zur Bestimmung derselben einen Apparat construirt, der es gestattet, das innerhalb

bestimmter Zeiten in eine Cementscheibe von bestimmten Dimensionen eindringende Wasser seinem Volumen nach zu messen. Die Cementscheibe ist dabei über einen zu evacuirenden Glascylinder luftdicht aufgesetzt, so dass das überstehende Wasser durch den äusseren Luftdruck eingepresst wird. Aehnliche Apparate sind von FRÜHLING (33) und RAASCHE (34) construirt. Nach einer andern Methode des ersteren bestimmt man die Schnelligkeit des in einem Cementcylinder durch Capillarität aufsteigenden Wassers nach dem äusseren Aussehen. Der Cylinder ist äusserlich mit Wachs oder Firniss bestrichen und nur an den Endflächen frei und wird mit der unteren Fläche in Wasser getaucht.

Unter Binden oder Abbinden versteht man den Uebergang des mit Wasser allein oder unter noch anderen Zusätzen (Sand, Kalk) in knetbaren Mörtel verwandelten Cementes in den starren Zustand. Da jeder Cement ein ganz bestimmtes Quantum Wasser aufnehmen kann, muss der Wasserzusatz hiernach eingerichtet, jedenfalls aber etwas mehr als das Maximum des aufnehmbaren Wassers zugesetzt werden.

Die Aufnahme des Wassers geht nach FEICHTINGER (35) bei Portland-Cementen (1) und hydraulischen Kalken (2, 3, 4) in sehr verschiedener Weise vor sich:

	1.	2.	3.	4.
Gleich nach Anmachen . .	0·99%	1·28%	0·61%	6·79%
Nach 4 Stunden	1·41%	1·67%	0·71%	7·80%
„ 20 „	2·29%	2·08%	1·14%	8·26%
„ 3 Tagen	5·62%	3·42%	1·82%	8·87%
„ 7 „	6·58%	3·85%	2·15%	11·20%
„ 14 „	7·96%	4·46%	2·63%	11·80%
„ 28 „	10·52%	6·86%	4·90%	13·92%
„ 42 „	11·35%	8·30%	6·20%	14·68%
„ 80 „	11·56%	9·50%	7·40%	14·65%.

In der Praxis werden gewöhnlich gegen 50%, also ein grosser Ueberschuss, genommen, so dass also wieder mehr als 30% davon durch Verdunsten abgegeben werden. Je dichter, kalkreicher, gesinterter der Cement, und je schärfer das Korn nach dem Pulverisiren, desto langsamer geht das Abbinden vor sich. Cemente, welche mehr als ½ Stunde Zeit brauchen, bis sie erhärten, nennt man langsam bindende, die andern rasch bindende. Auch nach dem ersten Hartwerden nimmt die Festigkeit des Cementes, wie DYCKERHOFF (36) durch Versuche dargethan hat, noch bedeutend zu und erreicht oft erst nach Wochen und Monaten den höchsten Grad. Für guten Portland-Cement rechnet man eine Zeit von höchstens 15 Tagen bis zur vollständigen Erhärtung. Die Raschheit des Abbindens ist übrigens auch sehr von der Temperatur abhängig, ebenso, wenn auch in geringerem Grade, nach MICHAELIS (38) von der Reinheit des Wassers. Von BÖHME (39) sind eingehende Untersuchungen über Abbindezeit im Zusammenhang mit eintretender Temperaturerhöhung etc. ausgeführt worden.

Dass das Meerwasser dem raschen Abbinden entgegenwirkt und dass gewisse Cemente, die im Süsswasser sehr fest werden, im Meerwasser entweder gar nicht oder nur in geringem Grad erhärten, unter Umständen treiben und mürbe werden, ist schon seit Langem bekannt. Während VICAT (40) diese Erscheinungen vorwiegend auf eine Umsetzung der Kalkerde des Cementes durch schwefelsaure Magnesia in Gyps zurückführt, scheint nach Versuchen FEICHTINGER's (41) der Grund neben den Magnesiasalzen vornehmlich in dem Gehalt des Meerwassers an Chloriden des Kaliums, Natriums und Calciums zu liegen. Die

zerstörende Wirkung des Meerwassers auf Cementmauerwerk rührt nach RIVOT und CHATONEY (42) hauptsächlich von den darin gelösten Gasen (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff) und Salzen, vor allem dem Magnesiasalze her. KUHLMANN (43) empfiehlt zur Gegenwirkung einen Zusatz, MICHAELIS einen 2—3maligen Anstrich von Wasserglas.

Die bei dem Abbinden eintretende Temperaturerhöhung tritt bei rasch bindender Masse deshalb stärker hervor, weil die äussere Abkühlung dabei eine relativ geringere ist. HERZOG (44) fand bei einem Portland-Cement, den er mit Wasser einmal zu einem Würfel à 10 Centim., das andere Mal à 20 Centim. Seitenlänge formte und bei einer Anfangstemperatur der Materialien von 13·5°, folgende Temperaturen:

	à 10 Centim.		à 20 Centim.
Gleich nach Formen des Würfels	16·0°	Gleich nach dem Formen	19·0°
Nach 30 Minuten	17·0°	Nach 1 Stunde 30 Min.	20·5°
„ 1 Stunde 10 Min.	17·5°	„ 2 „ 30 „	22·0°
„ 4 „	18·0°	„ 4 „ 30 „	24·0°
„ 5 „	18·5°	„ 5 „ 30 „	38·0°
„ 6 „	23·5°	„ 7 „	43·0°
„ 6 „ 30 „	27·0°	„ 8 „	45·0°
„ 7 „ (Maximum)	29·5°	„ 8 „ 30 „ (Maximum)	45·5°

Da die Temperatursteigerung im ersteren Fall 16°, im letzteren 32° beträgt, so verhalten sich im vorliegenden Fall die Temperatursteigerungen proportional den Würfelseiten, woraus zu ersehen, dass alle bisherigen Angaben über Temperatursteigerungen beim Abbinden des Cementes, bei denen die Volumen nicht angeführt sind, keinen Werth besitzen.

Der Cement soll volumbeständig sein, insbesondere nicht beim Erhärten sein Volumen vergrössern, eine Eigenschaft, die man das »Treiben« nennt. Dasselbe rührt von freiem Kalk her, der durch Aufnahme von Wasser unter Hydratbildung sich ausdehnt. Nach MICHAELIS soll ein richtig zusammengesetzter Cement durch Hydratisirung der sonstigen Hauptbestandtheile und inniges mechanisches Ineinanderbinden der entstandenen Hydrate dem sich ausdehnenden Kalkhydrat einen so grossen Widerstand entgegensetzen, dass ein Treiben nicht stattfinden kann. Nach ihm tritt sonach trotz Bildung von Kalkhydrat bei guten Cementen keine Volumvermehrung ein. Man bestimmte früher die Volumbeständigkeit durch Eingiessen des Cementbreis in ein Glasfläschen oder einen Glascylinder, worin man die Masse erhärten liess und beobachtete, ob ein Zerspringen des Glases eintrat; da jedoch durch jede Temperaturänderung und vorübergehende Volumenvergrösserung die Gläser gesprengt werden, streicht man jetzt blos einen dünnen Cementkuchen auf Glas oder Dachziegel aus und lässt unter Wasser erhärten. Es sollen dabei keine Krümmungen und Kantenrisse entstehen. Nach ERDMENGER (45) zeigen besonders die aus dolomitischem Kalkstein hergestellten Cemente starkes Treiben.

Eine der wichtigsten Eigenschaften des Cementes ist seine Druckfestigkeit; da jedoch die direkte Ermittlung dieser zu viel Schwierigkeiten bereitet, begnügt man sich bei Beurtheilung des Cementes meist mit Bestimmung der Zugfestigkeit. Als Apparat dient die MICHAELIS-FRÜHLING'sche Cementwaage (46), eine Decimalwaage, bei welcher man den Moment des Abreissens bei zunehmender Belastung dadurch scharf beobachten kann, dass man anstatt eines Laufgewichtes einen Eimer an den langen Hebelarm anhängt, in welchem man so lange Schrot

oder Wasser einlaufen lässt, bis der an der anderen Seite des Hebels befestigte Cementprobekörper auseinander gerissen wird. In diesem Moment sistirt man Schrot- bezw. Wasserzulauf und bestimmt auf einer gewöhnlichen Waage das Gewicht des gefüllten Eimers. Der Probekörper hat die Form eines gefüllten Achters, dessen Querschnitt an der eingezogenen Stelle genau 5 □ Centim. beträgt. Das gefundene Abreissgewicht muss, um die Zugfestigkeit pro 1 □ Centim. zu erhalten, durch 5 getheilt werden. Von grösstem Einfluss auf die Resultate ist die Art und Weise der Herstellung der Probekörper, Wassermenge, Quantität und Qualität des beizumischenden Sandes, Dauer der Erhärtung. Nach den vom Verein deutscher Cementfabrikanten angenommenen Normen wird Sand von bestimmter Korngrösse, sogen. Normalsand, genommen. Man erhält diesen durch Waschen und Trocknen reinen Quarzsandes, Durchschlagen durch ein Sieb von 90 Maschen pro 1 □ Centim., dann des durchgesiebten Theils durch ein Sieb à 120 Maschen, wodurch man die feinsten und die gröbsten Theile dadurch ausschliesst, dass man nur den auf dem letzteren Sieb zurückbleibenden Sand verwendet. Auf 250 Grm. (1 Gew.-Thl.) Cement werden 750 Grm. (3 Gew.-Thle.) Normalsand mittelst 100 Grm. Wasser rasch zu einem gleichmässigen Teig angemacht, welchen man in die zu dem Apparat gehörigen Formen füllt, lässt den erhaltenen Probekörper 24 Stunden an der Luft, alsdann 27 Tage unter Wasser liegen. Unmittelbar nach Herausnehmen aus dem Wasser ist die Prüfung vorzunehmen. Das Mittel aus 10 Bruchgewichten ergiebt die Festigkeit des geprüften Cementmörtels (Näheres siehe die oben citirten »Normen«). Aus Versuchen A. Dyckerhoff's (47), Tomei's (48) u. A. scheint übrigens hervorzugehen, dass nicht allein die Grösse, sondern auch die Form der einzelnen Sandkörner, ob eckig oder rund, von grösserem Einfluss ist, und es ist deshalb wichtig, zur Bereitung des Normalsandes immer eine und dieselbe Sandart zu wählen. Aehnliche Apparate sind von Riehle (49), Studt (50), Krafft (51), Klebe (52) u. A. construirt.

Gute Cemente sollen eine Minimalfestigkeit von 10 Kgrm. pro 1 □ Centim. aufweisen; sie zeigen jedoch meist mehr: 15—25 Kgrm. und darüber.

Während das Verhältniss zwischen Zugfestigkeit und Druckfestigkeit nach Versuchen von Dyckerhoff (53) bei Portland-Cementen ein ziemlich gleichbleibendes ist, schwankt es sehr erheblich bei mageren hydraulischen Kalken, und bei diesen kann man deshalb aus der Zugfestigkeit keinen einigermaassen sicheren Schluss auf die Druckfestigkeit ziehen. Für solche Kalke muss also die Druckfestigkeit direkt bestimmt werden. Auch hierfür haben Michaelis und Frühling (54) einen Apparat construirt. Man bringt den Cement meist in Würfelform ein, und es zeigt dabei ein guter Cement pro 1 □ Centim. ungefähr das Zehnfache der Zugfestigkeit. Dyckerhoff (55) hat übrigens gefunden, dass auch hier die Form des Probekörpers von grossem Einfluss auf das Resultat ist und dass z. B. mit Mörtel in Scheibenform die Druckfestigkeit viel höher gefunden wird als in Würfelform.

Auch der erhärtete Cement wird noch langsam von Wasser angegriffen; 15 Grm. gaben bei Versuchen Feichtinger's an 60 Liter Wasser ab:

	Portland-Cement	Bayr. hydraul. Kalk
Kalk	1·408	0·868
Thonerde	0·032	0·020
Kieselsäure	0·102	0·137.

Das Cementmauerwerk in Wasserbauten wird nur dadurch vor allmählicher

Zerstörung durch das Wasser geschützt, dass die in dem letzteren enthaltene Kohlensäure mit dem Kalk des Cementes eine schützende Kruste von kohlensaurem Kalk bildet. Erhärtete alte Cemente enthalten bis zu 12 und 18 % Kohlensäure.

Der Erhärtungsprocess, welcher nach dem Anmachen des Cementes mit Wasser eintritt, wird zur Zeit noch in verschiedener Weise aufgefasst; eine nach allen Richtungen genügende Erklärung existirt bislang noch nicht. Die Einen führen das Erhärten auf die Bildung wasserhaltiger Silicate, besonders Kalkhydrosilicate zurück, die Anderen betrachten es als einen durch chemische Processe veranlassten Vorgang. Diesen Erklärungen liegen meist sehr abweichende Auffassungen über die Natur der in dem gebrannten Cement enthaltenen Verbindungen zu Grunde.

Nach Fuchs (56) beruht die Erhärtung hauptsächlich auf einer unter dem Einfluss des Wassers allmählich eintretenden chemischen Verbindung der Kieselsäure und des Kalkhydrats, die in dem Cement enthalten sind. Durch Versuche that er dar, dass künstliche, durch Fällung aus Lösungen erhaltene, oder auch natürliche amorphe Kieselsäure (Opal) mit ihrem halben Gewichte Kalkhydrat vermischt innerhalb 4—5 Wochen unter Wasser erhärtet und dabei in eine durch Salzsäure aufschliessbare Verbindung übergeht. Auch krystallinische Kieselsäure (Quarz) giebt, mit Kalk bis zum Sintern geglüht, einen Cement. Ganz in gleicher Weise sollen Silicate beim Glühen auf Kalk wirken. Beim Cement tritt nach Fuchs durch das Brennen Umwandlung des kohlensauren in kaustischen Kalk und des Thones in aufschliessbares Silicat ein, ein Theil des Kalks dient dabei zum Aufschliessen des Thons. Bringt man dann dieses Gemisch in Wasser, so entsteht aus dem gebrannten Kalk Kalkhydrat, dies wirkt dann auf das gebrannte Silicat ein und bildet damit unter gleichzeitiger Bindung von Wasser neue Silicate. Heldt (57) nimmt bei hydraulischen Kalken die Bildung der Verbindungen $5CaO, 3SiO_2 + 5H_2O$, Michaelis $2CaO, SiO_2 + 2H_2O$ an, während nach ersterem der Portland-Cement durch Zerfallen stark basischen Kalksilicates und von Calciumaluminat erhärten. Sichere Beweise für das Vorhandensein eines oder des anderen Kalksilicates konnten jedoch bis jetzt nicht beigebracht werden. Hopfgarten u. Pettenkofer (58) nehmen ebenfalls Bildung von Kalkhydrosilicaten an, führen aber den Grad der Erhärtung auf Dichte und Kornform zurück; je dichter der Cement, desto fester und härter wird derselbe, was im Grossen und Ganzen als richtig gilt. Nach Feichtinger (59) erfolgt das Abbinden des Cementmörtels durch Hydratisirung der Silicate, der Kieselsäure und des Aetzkalks, während das eigentliche Hartwerden in erster Linie durch die Einwirkung des Kalkhydrates auf Kieselsäure und Silicate, später auch noch durch Ueberführung des kaustischen in kohlensauren Kalk bedingt ist. Winkler (60) nimmt im Roman-Cement und im Portland-Cement zweierlei Wirkungsweisen an; im ersteren tritt nach ihm zuerst Hydratisirung des Kalkes und dann Einwirkung des Kalkhydrates auf die aufgeschlossenen Silicate unter Bildung von Kalkhydrosilicaten ein, im Portland-Cement dagegen, welcher nach ihm keinen freien Aetzkalk enthält, soll das durch Brennen gebildete Kalk-Thonerdesilicat unter Ausscheidung von Kalkhydrat in dieselben Verbindungen zwischen Kieselsäure und Kalk, sowie Kalk und Thonerde zerfallen, die sich auch beim Erhärten des Roman-Cementes bilden. Der freigewordene Kalk wird an Kohlensäure gebunden. Feichtinger (61) u. A. haben dagegen nachgewiesen, dass auch der Portland-Cement freien Aetzkalk enthält, auch ist die Voraussetzung Winkler's, dass beim Abbinden und Erhärten

des Portland-Cementes keine Wärme frei werde, unrichtig (siehe oben). FREMY (62) folgt in seiner Auffassung des Erhärtungsprocesses den Anschauungen von FUCHS, nur dass er noch ein mit Wasser fest werdendes Calciumaluminat im Portland-Cement annimmt. Auch nach MICHAELIS (63) enthält der Portland-Cement keinen freien Kalk, sondern Kalksilicat, Calciumaluminat und Eisenoxydkalk, welche durch Aufnahme von Wasser die Erhärtung bedingen. Auch RIVOT und CHATONEY (64) führen die Erhärtung des hydraulischen Mörtels nur auf Hydratisirung zurück.

Den zahlreichen, mehr oder weniger hypothetischen Ansichten über das Wesen des Erhärtungsprocesses bei hydraulischen Mörteln gegenüber macht KNAPP (65) darauf aufmerksam, dass man noch nicht mit Bestimmtheit hat nachweisen können, welche Verbindungen sich beim Brennen des Cementes bilden und schliesst sich den Auffassungen SCHOTT's (66) an. Dieser hatte gefunden, dass ein Portland-Cement in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak besser erhärtet als in Wasser, trotzdem das Produkt 56·6 % kohlensauren Kalk schon vor dem Abbinden fertig gebildet enthielt. Damit sind dem Cement im vorliegenden Fall $\frac{4}{5}$ seines disponiblen Kalkes entzogen, und trotzdem enthielt der mit kohlensaurem Ammoniak erhärtete Cement 9·18 %, der mit Wasser bloss 0·883 % lösliche Kieselsäure. Ferner fand SCHOTT, dass Gemenge von

	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure	24·8	23·8	23·3	24·3
Thonerde	11·4	—	6·5	6·9
Eisenoxyd	—	11·4	4·7	4·8
Kohlens. Kalk	64·8	64·8	65·4	64·1

beim Brennen bei Weissgluth, fein zerrieben und mit Wasser angemacht, insgesammt stark erhärten. Hieraus schliessen dieselben, dass das Erhärten des Cementes nicht lediglich auf einer bestimmten chemischen Verbindung beruhe. Alle Gemenge aus obigen Stoffen, die beim Brennen hinreichend dicht werden und sintern und nach dem Glühen nicht zerfallen, eignen sich zu Cementen. Alle kommen in der Eigenschaft überein, Wasser langsam und ohne merkliche (?) Entwicklung von Wärme zu binden. KNAPP insbesondere macht darauf aufmerksam, dass das Festwerden des Cementes, wie auch bei anderen Mörtelarten, lediglich auf der Entstehung irgend eines zusammenhängenden Ganzen aus fein vertheiltem Material beruhe, dass aber dieses Zusammenwachsen wiederum auf das Zusammenwirken eines chemischen und eines mechanischen Processes unter ganz bestimmten Bedingungen zurückzuführen sei. Insbesondere das ganz verschiedene Verhalten des Portland-Cementes in verschieden fein zertheiltem Zustand weist darauf hin. FRÜHLING (67) schliesst sich dieser Auffassung, wonach das Erhärten des Cementes im Wesentlichen ein mechanischer Process ist, an und macht darauf aufmerksam, dass es noch nicht gelungen sei, bestimmte Silicate als Grundlage der Erhärtung nachzuweisen, und dass ein erhärteter Cement chemisch und physikalisch nur als ein dichtes Kalkhydrat wirke. Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd haben nach ihm lediglich die Aufgabe, die Einwirkung des Wassers auf das Kalkhydrat des erhärteten Mörtels zu verhindern. Das Abbinden des Cementes führt er auf die Wirkung der Thonerde zurück und zeigt durch Versuche, dass eine künstliche Mischung von Thonerdehydrat mit Kalkhydrat in Wasser sich gerade wie abbindender Cement verhält. Eine Mischung von Kalkhydrat und Kieselsäurehydrat zerfällt dagegen rasch unter Wasser. Auch HAUENSCHILD (68) hat die von den früheren Annahmen wesentlich abweichende Auffassung, dass das Binden des Cementes lediglich auf der Bildung colloidaler Sub-

stanzen beruht, welche eine mechanische Verkittung der einzelnen festen Theilchen des Cementes bedingen. Nach ERDMENGER (69) endlich befindet sich im Portland-Cement eine glasige, amorphe Substanz, die durch Wasserzusatz aufgeschlossen wird und Gallertconsistenz annimmt, sowie sehr viel freier Kalk. Setzt man deshalb zu Cementpulver Wasser, so tritt durch die Gallertbildung Gerinnen ein, es findet Abbinden statt. Das alsdann allmählich aufquellende trockne, theilweise auch sich hydratisirende Kalkpulver drückt die Gallerte von allen Seiten zusammen und drängt sie dazu, alle Poren zu schliessen und eine wachsend dichtere Verfilzung, damit aber auch eine dichtere und festere Masse zu bilden. Den Aetzkalk nimmt er in ganz langsam sich löschendem, sogen. indifferenten Zustand an, sowie er durch Brennen von kohlensaurem Kalk bei ganz hohen Temperaturen resultirt, ist jedoch der Ansicht, dass durch das gleichzeitige Glühen des Kalks mit Silicaten dieser Zustand im Portland-Cement bei erheblich niederer Temperatur erreicht wird. Ob dabei eine chemische Verbindung zwischen Kalk und Kieselsäure anzunehmen ist oder nicht, lässt er dahin gestellt; jedenfalls kann nach ihm die Verbindung nur eine so lose sein, dass sie schon durch Wasser zerlegt wird, da die Erscheinungen des Abbindens und Erhärtens lediglich diejenigen eines langsam zerfallenden und sich hydratisirenden freien Aetzkalks sind.

Andere Cementsorten. Solche hat man in den letzten Jahren insbesondere mittelst Hochofenschlacke zu erzeugen versucht. So soll durch Vermischen und Brennen von 4 Thln. Schlacke und 7 Thln. Kalkstein ein sehr fester Cement entstehen (70). Nach WATSON's Patent (71) brennt man Schlacke mit Kalk und Thon. ROTH (72) schlägt vor, die Hochofenschlacke mit Kalk und Bauxit gemischt bis zur Sinterung zu brennen.

Nach einem Patent von SEIBEL (73) werden gleiche Aequivalente Kieselsäure und Aetzkalk mit Chlorcalcium- oder Chlornatriumlösung angemacht und geglüht. HEINTZEL (74) gewinnt einen hydraulischen Kalk, Neutrass, durch Vermischen staubförmigen Kalkhydrats mit Infusorienerde.

Magnesia-Cement. Auf die hydraulischen Eigenschaften der Magnesia haben zuerst MACLEOD und später VICAT aufmerksam gemacht; ST. CLAIRE-DEVILLE (75) war jedoch der erste, welcher genauere Versuche darüber anstellte und insbesondere fand, dass bei Rothgluth gebrannte Magnesia unter Wasser alabasterartige Beschaffenheit annimmt, gemischt mit Kreide und Wasser aber zu einer steinharten Masse erstarrt. Bei stärkerer Erhitzung nimmt die Hydraulicität jedoch wieder ab. Brennt man Dolomit gerade so stark, dass die Kohlensäure der Magnesia, nicht aber diejenige des Kalks vertrieben ist, so hat das Produkt ebenfalls stark hydraulische Eigenschaften, nicht dagegen mehr, wenn auch die Kohlensäure des Kalks entwichen ist. Hiermit stimmen die Resultate überein, welche CALVERT (76) mit magnesiahaltigem Kalkstein erhielt, der auf der Insel Anglesea durch nicht zu starkes Brennen und nachheriges sofortiges Mahlen in einen guten Cement verwandelt werden kann. Die Zusammensetzung verschiedener Sorten desselben ist:

	1.	2.	3.
Kohlens. Magnesia	61·15	55·23	15·86
„ Kalk	21·41	33·99	72·23
„ Eisenoxydul	8·76	3·85	3·21
Kieselsäure	5·58	5·58	2·70
Thonerde	2·07	2·27	
Organ. Substanz und Wasser	1·10	3·40	6·00

Von diesen Kalken eignet sich nach CALVERT No. 1 besonders für hydraulischen Cement, No. 2 für hydraulischen Kalk, No. 3 für Stuck. Auch bei Jena wurde später ein dolomitischer Kalkstein mit 27 % kohlensaurer Magnesia und 50 % kohlensaurem Kalk auf hydraulischen Kalk verarbeitet; ebenso an verschiedenen anderen Orten, doch steht nach Untersuchungen ERDMENGER's (77) der auf diese Weise erhaltene Cement bezüglich seiner Festigkeit erheblich hinter gutem Portland-Cement zurück. Dieselbe betrug pro 1 □ Centim. nur 3—10 Kgrm., während guter Portland-Cement nie unter 10 Kgrm. Zugfähigkeit zeigen darf. Der Cement enthielt 50·4 % Kalk, 20 % Magnesia, 11·1 % Sesquioxyde und 17·1 % Kieselsäure, war also kein reiner Magnesia-Cement, sondern ein Gemisch dieses letzteren mit gewöhnlichem hydraulischen Kalk. Dass aber in solchen Gemischen die Magnesia nicht zur vollen Wirkung kommen kann, ist bei den verschiedenen Brenntemperaturen selbstverständlich. Hierher gehört auch ein aus dolomitischem Mergel in der Nähe von Heidelberg gewonnener Cement, der von GÖTSCHENBERGER (78) beschrieben ist. SOREL (79) ist der Entdecker einer zweiten Sorte Magnesia-Cement, die durch Anrühren von gebrannter Magnesia mit Chlormagnesiumlösung von 20—40° B. erhalten wird. Das Material eignet sich unter Beimischung entsprechender billiger Materialien insbesondere auch zur Herstellung künstlicher Steine. Die Union-Stone-Comp. in Boston (80) stellte nach dem SOREL'schen Verfahren künstliche Steine aus Magnesia-Cement im Grossen dar. Eine in Pennsylvanien und Maryland sich findende Magnesia mit 95 % $MgCO_3$ und etwas unlöslicher Kieselsäure wird bei niedriger Temperatur vorsichtig gebrannt, zu staubfeinem Pulver zerrieben, mit variabeln Mengen Marmorpulver, Schiefer etc. vermischt und mit soviel Chlormagnesiumlösung von 15—20° B. versetzt, dass eine plastische Masse entsteht, die schliesslich geformt wird. Eine Woche nach dem Herausnehmen aus den Formen bildet die Masse ein steinhartes Material, welches pro 1 □ Centim. eine Druckfestigkeit von 500—1510 Kgrm. aufweist. Auch für Herstellung von Schmirgel lässt sich das Material verwenden. HEINTZEL (81) hebt ebenfalls hervor, dass die Magnesia nur schwach gebrannt sein darf, dass sie ausserdem frei von Eisen und Kalk sein soll. Das specifische Gewicht der Chlormagnesiumlösung muss nach ihm mindestens 30° B. sein. REINHARDT (82) in Würzburg fabricirt künstliche Steine (Schmirgelscheiben, Schleifsteine, Mühlsteine), künstlichen Marmor, künstliches Elfenbein, Knöpfe etc. durch Anmachen von gebrannter Magnesia mit entsprechenden Zusätzen, desgleichen KUNIS (93), der jedoch statt Zusatz von Chlormagnesiumlösung einen Theil der gebrannten Magnesia mit Salzsäure abstumpft und dann mit den Zuschlägen vermischt. In seinem englischen Patent (1881, No. 2662) mischt SOREL der gebrannten Magnesia schwefelsaure Magnesia bei. Albolith ist eine Mischung von Magnesia, Chlormagnesium und amorpher Kieselerde, worin letztere, wie es scheint, nur die Rolle des Sandes spielt. Auch der Cajalith enthält als Grundmasse Magnesia-Cement.

Nach HAUENSCHILD (84) besteht der gewöhnliche Magnesia-Cement aus regellos nebeneinander gelagerten, kleinen, rhombischen Kryställchen. Beim Anmachen mit Wasser nimmt die gebrannte Magnesia Hydratwasser auf und wird krystallinisch. Indem sie dabei ihr Volumen vergrössert, treten die Einzeltheilchen einander näher und die Masse wird entsprechend dichter und fester. Da ein Ueberschuss von Wasser durch Capillarität eindringen und die Masse lockern würde, darf nur gerade so viel Wasser genommen werden, als zur Hydratisirung nothwendig ist. Bei längerer Berührung des Magnesia-Cementes mit Kohlensäure geht das

Magnesiahydrat theilweise in kohlensaure Magnesia über, was eine weitere Erhärtung der Masse zur Folge haben soll.

Nach den Untersuchungen BENDER's (75) scheint die Erhärtung des aus gebrannter Magnesia mit Chlormagnesiumlösung erhaltenen Cementes auf der Bildung einer wasserhaltigen Doppelverbindung von Magnesia und Chlormagnesium ($5MgO + MgCl_2 + 17H_2O$) zu bestehen. Diese Verbindung soll beim Erhitzen auf 100° 9 Moleküle, auf 150—180° 11 Moleküle Wasser abgeben. Mit kaltem Wasser lässt sich aus der Verbindung ein Theil, mit kochendem Wasser alles Chlormagnesium entziehen, doch wird dadurch der ursprüngliche Zusammenhang nicht aufgehoben. Längere Zeit mit Luft in Berührung gebrachter Magnesia-Cement enthält erhebliche Mengen Kohlensäure. KRAUSE erhält durch Einwirkung von Chlormagnesiumlösung auf Magnesia das Salz $10MgO + MgCl_2 + 10H_2O$. An der Luft hergestellter Magnesia-Cement besteht nach KRAUSE immer aus einem Gemisch dieses Salzes mit basisch kohlensaurer Magnesia. ENGLER.

Cerebrine.*) Im Gehirn und Nervenmark findet sich eine kleine Gruppe eigenthümlicher Körper, welche von dem Orte ihres Vorkommens als Cerebrine bezeichnet werden. FREMY (6), welcher zuerst dieselben in etwas reinerem Zustande unter den Händen hatte, betrachtete sie als eine Säure, welche er Cerebrinsäure nannte; sein Präparat war aber noch phosphorhaltig und ebenso die Cerebrinsäure von v. BIBRA. Erst W. MÜLLER (1) zeigte, dass die von ihm dargestellte Substanz, welche er noch für einheitlich hielt, phosphorfrei ist und keine sauren Eigenschaften besitzt; er änderte deshalb den Namen in Cerebrin um. BOURGOIN (2) fand in seinen Präparaten weniger Stickstoff als MÜLLER, und OTTO und KÖHLER (3) kamen sogar zu der Ansicht, dass das Cerebrin stickstofffrei sei. GEOGHEGAN (4) bestätigte aber den Stickstoffgehalt des Cerebrins, und PARCUS (5) wies nach, dass das nach dem MÜLLER'schen Verfahren erhaltene Cerebrin ein Gemenge von drei einander sehr ähnlichen Körpern ist, welche er als Cerebrin, Homocerebrin und Enkephalin unterschied.

Zur Darstellung des Gemenges dieser drei Körper kann man entweder zerriebenes, von Blut und Häuten befreites Gehirn kalt mit Alkohol und Aether extrahiren, den Rückstand mit Alkohol kochen, heiss filtriren und die beim Erkalten ausgeschiedene Masse durch Aether von Cholesterin, und durch Kochen mit Barytwasser von Lecithin befreien, den Baryt mit Kohlensäure fällen, das Cerebrin wieder in heissem Alkohol lösen, filtriren und in der Kälte auskrystallisiren lassen; oder man rührt das mit Wasser gewaschene und durch ein Tuch gepresste Gehirn mit conc. Barytwasser an, erhitzt unter Umschütteln zum einmaligen Aufkochen (ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit trüb, so muss noch mehr Baryt zugesetzt und nochmals aufgekocht werden), filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet den Rückstand und extrahirt ihn mit kochendem Alkohol, wobei das Cerebrin weniger in den ersten, als hauptsächlich in die folgenden Auszüge übergeht und sich beim Erkalten ausscheidet. Durch Waschen mit Aether befreit man es von Cholesterin, durch Auflösen in Alkohol bei 60° von beigemengten Barytsalzen, deren letzte Spuren durch Waschen des Cerebrins mit kohlensäurehaltigem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol entfernt werden können.

*) 1) W. MÜLLER, Ann. Chem. Pharm. 105, pag. 365. 2) BOURGOIN, Bull. de la soc. chim. de Paris 21, pag. 482. 3) KÖHLER, VIRCHOW's Archiv 41, pag. 265. 4) GEOGHEGAN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 332. 5) PARCUS, Journ. f. pr. Chem. (2) 24, pag. 310. 6) FREMY, Journ. de pharm. 27, pag. 453.

Das so erhaltene Rohcerebrin ist anscheinend ganz homogen; krystallisirt man es aber aus Alkohol um und lässt die Mutterlaugen vorsichtig verdunsten, so scheiden sich aus denselben am Rande feine Blättchen, oder auch schon beim blossen längeren Stehen gallertartige Fetzen aus, welche kein Cerebrin sind. Daher muss das Cerebrin zur völligen Reinigung so oft aus Alkohol umkrystallisirt werden (etwa 20—30mal, PARCUS), bis die erwähnten Verunreinigungen aus der Mutterlauge verschwunden sind. Die Blättchen und Gallertklumpen bestehen aus Homocerebrin und Enkephalin, deren Trennung nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aceton gelingt, worüber das Nähere bei PARCUS nachzusehen ist.

Das nach PARCUS völlig gereinigte Cerebrin stellt getrocknet ein schneeweisses Pulver dar, welches sich in kochendem Alkohol leicht, in kaltem schwer löst und unter dem Mikroskope als aus durchsichtigen, sehr schwach anisotropen Kügelchen bestehend erscheint. In heissem Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig ist es löslich, aber nicht in Aether; in heissem Wasser quillt es etwas auf, ohne jedoch einen Kleister zu bilden, und setzt sich beim Erkalten in Flocken ab. Im Reagensrohr vorsichtig über einer kleinen Flamme erhitzt schmilzt es ohne Zersetzung; versucht man aber den Schmelzpunkt in gewöhnlicher Weise zu bestimmen, so färbt es sich bei 145° gelb, bei 160° unter beginnendem Schmelzen stark braun und schmilzt bei 170° zu einem braunen Oel. Trocken destillirt liefert es ein braunes Oel, eine beim Erkalten krystallinisch erstarrende Substanz, und eine wässrige, sauer reagirende Flüssigkeit, welche FEHLING'sche Lösung beim Kochen reducirt (PARCUS). Mit Salzsäure gekocht giebt es ebenfalls eine FEHLING'sche Lösung reducirende Substanz, welche nach GEOGHEGAN eine Säure ist. In conc. Schwefelsäure löst sich Cerebrin zunächst ohne Färbung auf; allmählich wird die Lösung durch Wasseranziehung purpurroth bis violett und schwarz, wobei sich eine fasrige Masse ausscheidet. Diese ist durch Waschen mit Wasser und Lösen in Aether gereinigt weiss, sehr leicht in Chloroform oder Aether löslich, schmilzt bei 62—65°, giebt mit Kalihydrat geschmolzen unter Wasserstoff- und Methanentwicklung Palmitinsäure; GEOGHEGAN nennt diese Substanz Cetylid und giebt ihr die Formel $C_{22}H_{42}O_5$. Mit conc. Salpetersäure gekocht verwandelt sich Cerebrin unter Gelbfärbung und Gasentwicklung in ein gelbes Oel, welches beim Erkalten amorph erstarrt und vermuthlich Palmitinsäure ist (MÜLLER, GEOGHEGAN). PARCUS fand für vollständig gereinigtes Cerebrin die Zusammensetzung: 69·08 § C; 11·47 § H; 2·13 § N; 17·32 § O, woraus sich drei Formeln: $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$; $C_{76}H_{154}N_2O_{14}$ und $C_{80}H_{160}N_2O_{15}$ ableiten lassen, zwischen denen aber vorläufig eine Entscheidung nicht möglich ist.

Das Homocerebrin scheidet sich aus der heissen, alkoholischen Lösung niemals in körnigen Gebilden, wie das Cerebrin, sondern als gallertartige Masse aus, welche concentrirtere Lösungen vollständig erstarren macht. Unter dem Mikroskope erscheint es in schönen, äusserst feinen Nadeln krystallisirt. Im Allgemeinen zeigt es dasselbe Verhalten wie das Cerebrin, ist aber in Alkohol leichter löslich und scheidet sich noch langsamer daraus ab; sind, nach PARCUS, je 1 Grm. Cerebrin und Homocerebrin in je 500 Cbcm. Alkohol gelöst, so enthält die Mutterlauge gelöst:

	nach 16 Std.	n. weiter. 1 Tag	n. weiter. 8 Tgn.	n. weiter. 8 Tgn.
1 Th. Cerebrin in	2688 Th.	4956 Th.	9912 Th.	12200 Th.
1 „ Homocerebrin in	592 „	1043 „	1800 „	1934 „

Gegen Wasser, Salzsäure und beim Erhitzen verhält es sich wie Cerebrin.

Die Zusammensetzung fand PARCUS: 70·06% C; 11·595% H; 2·23% N; 16·115% O, woraus sich die Formeln $C_{70}H_{138}N_2O_{12}$, $C_{76}H_{152}N_2O_{13}$ und $C_{80}H_{158}N_2O_{14}$ ableiten lassen; ob es mit Cerebrin homolog ist oder sich von demselben nur durch einen Mindergehalt von H_2O unterscheidet, ist noch unentschieden.

Das Enkephalin ist nur in sehr geringer Menge im Gehirn enthalten; es krystallisirt in leicht gekrümmten, schönen Blättchen, und vermag mit Alkohol eine Gallerte zu bilden. Mit Wasser gekocht liefert es einen vollkommenen Kleister, der auch beim Erkalten fortbesteht; im Uebrigen verhält es sich ähnlich wie Cerebrin und Homocerebrin. Seine Zusammensetzung fand PARCUS: 68·40% C, 11·60% H, 3·09% N, 16·91% O, woraus man die Formel $C_{102}H_{206}N_4O_{19}$ ableiten kann.

E. DRECHSEL.

Cerium*), Ce = 141,2. Im Jahre 1751 entdeckte CRONSTEDT (1) in einem zu Bastnäs gefundenen Mineral, Schwerstein genannt, eine zuvor unbekannte Erde. Doch obwohl BERGMANN im Jahre 1784 die Untersuchung fortführte, so gelang es doch erst KLAPROTH (2), BERZELIUS und HISINGER (3), welche gleichzeitig und unabhängig von einander arbeiteten, die neue Erde im Jahre 1803 zu isoliren. KLAPROTH nannte dieselbe »Ochroiterde«, während die beiden anderen Forscher dem ihr zu Grunde liegenden Metall den Namen »Cerium« gaben, nach einem kurze Zeit zuvor neuentdeckten und Ceres genannten Planeten.

Die sogen. Cererde erwies sich jedoch bei den späteren Untersuchungen MOSANDER's (4) als nicht völlig gleichartig, denn es gelang ihm in den Jahren 1839 und 1841 noch zwei andere Erden aus ihr abzutrennen, die Oxyde des Lanthans und Didyms.

Die Cererde findet sich in sehr zahlreichen, besonders schwedischen Mineralien, doch immer nur spärlich und in der Regel von Lanthan- und Didymverbindungen begleitet. Cerhaltige Silicate sind: Cerit, Gadolinit, Akanit, Bodenit, Erdmannit, Murmontit und Michaelsonit; Fluorcerium ist in Fluorcerit, Fluorcerin und Yttrocerit; Ceriumphosphat in Monazit, Turnerit, Churchit und Cryptolit enthalten. Kohlensaures Ceroxydul findet sich im Parisit, Kischtimit, Hamartit und neben Niob und Tantal kommt Cerium auch im Aeschinit, Euxenit, Fergusonit, Samarskit u. a. vor. In kleineren Mengen wurde Cer in noch vielen anderen Mineralien gefunden, deren Verarbeitung weniger lohnend ist. Der Apatit von Jumilla in Spanien enthält 1·75% Ceriterden (Ce, La und Di) [DE LUNA (5)], im Apatit von Kragerö sind phosphorsaure Ceriterden in solcher Menge enthalten, dass nach NORDENSKJÖLD's (1) Schätzung jährlich 500—1000 Centner Ceriterden in jenem Apatit aus Norwegen exportirt werden.

*) 1) GMELIN-KRAUT's Handb. Bd. 2. Abth. 1, pag. 499. 2) KLAPROTH. A. GEHL. 2, pag. 303. Beiträge 4, pag. 140. 3) BERZELIUS u. HISINGER, Afhandl. i Fys Kemi och Mineral 1, pag. 58. A. GEHL. 2, pag. 397. 4) MOSANDER, Sv. Vet. Akad. Handb. 1826, pag. 299. POGG. 11, pag. 406. 5) DE LUNA, C. r. 63, pag. 220. 6) MARIGNAC, A. sc. phys. nat. 8, pag. 265. 7) BUNSEN, POGG. 155, pag. 375. 8) WÖHLER, Mineralanalyse. Göttingen 1861, pag. 126. 9) GMELIN-KRAUT's Handb. Bd. 2. Abth. 1, pag. 500. 10) JOLIN, Bull. soc. chim. [2] 21, pag. 533. 11) BUNSEN, POGG. 155, pag. 375. 12) GIBBS, Sill. am. J. [2] 37, pag. 352. J. B. 1864, pag. 702. 13) GMELIN-KRAUT's Handb. l. c. pag. 501 u. f. 14) PATTINSON u. CLARKE, Chem. N. 16, pag. 259. 15) HILLEBRAND u. NORTON, POGG. 155, pag. 633; 156, pag. 466. 16) WÖHLER, Ann. 144, pag. 251. 17) MARIGNAC, Arch. sc. phys. nat. 8, pag. 265. Ann. 68, pag. 212. 18) BUNSEN u. JEGEL, Ann. 105, pag. 45. 19) RAMMELSBERG, POGG. 108, pag. 43. 20) WOLF, Sill. am. J. [2] 45, pag. 53. 21) WING, ibid. 49, pag. 358. 22) BÜHRIG, J. pr. [2] 12, pag. 226. 23) MENDELEJEFF, Ann. Suppl. 8, pag. 186. 24) HILLEBRAND, POGG. 158, pag. 71.

Zum Zweck der Abscheidung des Ceriums aus jenen Mineralien sind zunächst die Ceriterden aus dem Material auszuziehen, eine Arbeit, welche mittelst Salzsäure oder Königswasser, weit zweckmässiger aber mit Hilfe von Schwefelsäure auszuführen ist. Das (um es leichter pulverisirbar zu machen) zuvor ausgeglühte Erz wird gepulvert und mit einem bedeutenden Ueberschuss an concentrirter Schwefelsäure in einem hessischen Tiegel zusammengerührt. Nachdem die erste Reaction vorüber ist, erhitzt man den Tiegel längere Zeit zur beginnenden Glühhitze. Die erkaltete Masse wird nun gepulvert und langsam in eiskaltes Wasser eingetragen, unter der Vorsicht, dass sich dieses nicht erhitzt, und es gelangen so die aufgeschlossenen Ceritoxyde in die Lösung. Der Rückstand ist noch mehrere Male der Behandlung mit conc. Schwefelsäure auszusetzen, damit alle Ceriterden in Lösung gehen. Der grösste Theil des Eisens bleibt als unlöslich zurück, die Lösung selbst wird aber zum Kochen erhitzt, wobei sich die Sulfate der Ceriterden abscheiden. Man löst sie wieder in kaltem Wasser und fällt sie durch abermaliges Erhitzen [MARIGNAC (6), BUNSEN (7), WÖHLER (8)].

Zahlreiche andere Fällungsmethoden der Ceriterden sind angegeben worden (9), doch zeichnet sich die erwähnte durch ihre Einfachheit vor jenen aus.

Die Trennung des Ceriums von Lanthan und Didym kann mit mehr oder weniger Erfolg auf sehr verschiedene Weise vorgenommen werden, doch ist oft eine mehrfache Wiederholung der Operation nöthig, um die Cerverbindung völlig von jenen Substanzen zu befreien.

Besonders gerühmt wurde das von JOLIN (10) angegebene, auf der Methode MOSANDER's beruhende Verfahren, nach welchem das rohe Oxyd in Salzsäure gelöst und dann durch überschüssige Natronlauge gefällt wird, worauf man in die den Niederschlag enthaltende alkalische Flüssigkeit Chlorgas einleitet, wobei Lanthan- und Didymoxyd gelöst werden, während das gelbe Cerhydroxyd unangegriffen bleibt. Die ganze Operation ist so oft zu wiederholen (5—6 mal), bis die concentrirte Lösung der Ceroxyde keine dem Didym zugehörigen Absorptionsstreifen mehr zeigt. Zum Schluss fällt man die salzsaure Lösung der Cererde durch Oxalsäure, wäscht und glüht den Niederschlag, löst ihn unter Beihilfe von schwefliger Säure in Schwefelsäure, entfernt andere Metalle durch Schwefelwasserstoff und lässt endlich das Cersulfat aus der Lösung auskrystallisiren.

BUNSEN (11) löst die beim Eindampfen der salpetersauren Lösung der Ceritoxyde hinterbleibende Masse in kaltem Wasser und kocht längere Zeit unter Zusatz von höchst verdünnter Schwefelsäure (2 Cbcm. conc. Schwefelsäure auf 1 Liter Wasser; auf je 250 Grm. Oxyde 3 Liter). Das meiste Cer fällt als basisches Sulfat aus, welches durch Schwefelsäure gelöst und durch viel kochendes Wasser wieder gefällt wird.

GIBBS (12) empfiehlt, die Lösung der Oxyde in verdünnter Salpetersäure mit Bleisuperoxyd zu kochen, wobei die Lösung in Folge der Bildung von Ceroxydsalz orangeroth wird; dann dampft man zur Trockne und kocht mit salpetersäurehaltigem Wasser Lanthan und Didym aus. Der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und schliesslich, nachdem fremde Metalle mit Schwefelwasserstoff gefällt sind, das Ceroxydul durch Oxalsäure niedergeschlagen.

Von den zahlreichen sonstigen Trennungsmethoden (13) sei noch das sehr einfache Verfahren von PATTINSON und CLARKE (14) erwähnt. Hiernach löst man die Ceriterde in Chromsäure, verdunstet zur Trockne und erhitzt auf 110°. Wird nun der Rückstand mit heissem Wasser behandelt, so lösen sich Lanthan und Didymoxyd auf, während Ceroxyd zurückbleibt.

Zur Abscheidung des metallischen Ceriums aus seinen Verbindungen wandten BUNSEN, HILLEBRAND und NORTON (15) die Electrolyse des geschmolzenen Ceriumchlorürs an unter Benutzung eines dicken Eisendrathes als negative Electrode und Anwendung von 4 Kohlenzinkelementen. Es wurden Metallkugeln bis zu 6 Grm. Gewicht auf diese Weise erhalten.

WÖHLER (16) gewann das Cerium durch Schmelzen eines Gemisches aus Ceriumchlorür, Chlorkalium und Salmiak und Eintragen der gepulverten und mit Natriumstücken vermengten Schmelze in einen glühenden Tiegel. Es wird schliesslich noch bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Natriums erhitzt Beim Zerschlagen des Tiegels zeigen sich viele kleine Metallkugeln in der grauen Schlacke, welche durch Wasser von denselben getrennt wird.

Das electrolytisch gewonnene Cerium ist eisengrau und sehr ductil. Sein specifisches Gewicht ist 6·628, nach dem Umschmelzen 6·728. Seine Härte ist die des Kalkspaths und Silbers, sein Schmelzpunkt liegt zwischen demjenigen des Antimons und Silbers. Das durch Natrium reducirte Metall, welches wohl noch etwas Lanthan und Didym enthielt, zeigte ein spec. Gew. von 5·5.

Das Atomgewicht des Ceriums fand MARIGNAC (17) zu 138; BUNSEN und JEGEL (18) zu 138·5; 138·03; 138·2; RAMMELSBERG (19) 138·22, WOLF (20) und WINY (21) 137; BÜHRIG (22) 141·27.

Früher hatte man die Formel des Ceroxyduls als CeO und die des Oxyds als Ce_3O_4 angenommen und dabei das Atomgewicht 92 berechnet. MENDELEJEFF (23) schlug aber vor, für das Cerium, damit es in der Tabelle des periodischen Gesetzes den seinen Eigenschaften entsprechenden Platz erhalte, die Zahl $138 = \frac{3}{2} 92$ als Atomgewicht anzunehmen. Neuere Untersuchungen, insbesondere die Bestimmung der specifischen Wärme des Ceriums durch HILLEBRAND (24), welche 0·04479 ergab, bestätigten jene Annahme. Hiernach ist das Oxydul als Ce_2O_3 zu betrachten und das Ceriumdoppelatom in dieser Verbindung sechswerthig, das Ceratom im Oxyd als vierwerthig anzunehmen.

Oxyde des Cers.

Ceroxydul, Ce_2O_3, entsteht beim starken Glühen des Metalles an der Luft und beim Glühen des Oxyds im Wasserstoffstrom; im letzteren Fall findet die Reduction nicht vollständig statt. Durch Glühen des oxalsauren oder kohlensauren Salzes in Wasserstoffgas wird das Oxydul am reinsten gewonnen, doch oxydirt es sich leicht von selbst wieder, sobald es an die Luft gebracht wird. Gelbliche, graue oder weisse Masse. Krystallisirt (in tesseralen Formen) erhielt es NORDENSKJÖLD (25) durch Glühen von Ceroxyd mit Borax.

Cerhydroxydul scheidet sich als weisser, an der Luft grau und gelb werdender Niederschlag bei Vermischen der Ceroxydulsalzlösungen mit Alkalilauge aus.

Ceriumoxyd, CeO_2. Durch Erhitzen des Metalles an der Luft verbrennt ein Theil desselben mit glänzender Flamme zu Oxyd. Auch durch Glühen des Ceriumnitrats oder -carbonats wird es erhalten. Citrongelbes Pulver, beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelb werdend.

Cerhydroxyd bildet sich, wenn Chlorgas zu in Wasser suspendirtem Cerhydroxydul geleitet wird; ferner bei der Fällung seiner Salzlösungen durch Alkalien. Citrongelbes Pulver.

Ceriumchlorür, Ce_2Cl_6. Aus Cerium und Chlorgas oder durch Eindampfen einer mit Salmiak vermischten Lösung des Oxyduls in Salzsäure und Glühen darstellbar. Weisse Masse. Mit 15 Mol. Krystallwasser verbunden

krystallisirt das Salz aus der syrupdicken Lösung in farblosen, vierseitigen Prismen, welche an der Luft zerfliesslich sind.

Ceriumoxychlorür, Ce_2OCl_2, bleibt als Rückstand beim Glühen des wasserhaltigen Chlorürs an der Luft. Aus der Schlacke, welche bei der Gewinnung des Metalls mittelst Natrium erhalten wird, scheidet das Oxychlorür sich beim Behandeln mit Wasser als dunkelpurpurnes, schimmerndes Pulver ab.

Ceriumbromür und -jodür werden aus den Lösungen des Oxyduls in Brom- oder Jodwasserstoffsäure erhalten. Farblose und hygroskopische Krystalle.

Ceriumfluorür, Ce_2Fl_6. Natürlich als Fluocerit. Aus dem Chlorür und Fluornatrium darstellbar. Weisser Niederschlag.

Ceriumsulfür, Ce_2S_3. Beim Erhitzen des Cermetalls in Schwefeldampf verbrennt es zu gelbem Sulfür. In Form gelber, dem Musivgold ähnlicher Schuppen wird es erhalten, wenn 1 Thl. Ceroxyd mit 3 Thln. Kalischwefelleber geglüht wird. Verbrennt beim Glühen an der Luft in indifferenten Gasen. Erhitzt wird es roth, dann schwarz, beim Erkalten wiederum gelb. Selbst die schwächsten Säuren zersetzen das Sulfür unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

Schwefelsaures Ceroxydul, $Ce_2(SO_4)_3$. Aus Ceroxydulcarbonat und verdünnter Schwefelsäure oder Ceroxyd und schwefliger Säure. Krystallisirt je nach Umständen mit 5 Mol., 6 Mol., 8 Mol., 9 Mol. oder 12 Mol. Krystallwasser in farblosen Krystallen. Die wasserhaltigen Salze hinterlassen bei stärkerem Erhitzen wasserfreies Sulfat als weisses Pulver.

Ein Ceroxyduloxydsulfat von dunkelgelbrother, dichroitischer Farbe bildet sich beim Erhitzen von Ceroxyd mit concentrirter Schwefelsäure. Seine Lösung ist gelbroth.

Salpetersaueres Ceroxydul, $Ce_2(NO_3)_6 + 12H_2O$. Aus Cersulfat und Bariumnitrat. Farblose Tafeln.

Kohlensaures Ceroxydul, $Ce_2(CO_3)_3$ mit 5 und 9 Mol. H_2O. Wird durch Fällen einer Oxydulsalzlösung mit Natriumcarbonat erhalten und bildet einen weissen, nach dem Trocknen silberglänzenden Niederschlag, welcher aus mikroskopischen Prismen besteht.

Schwefelsaures Ceroxyd, $C(SO_4)_2 + 4H_2O$. Krystallisirt aus der gelben Lösung des Oxyds in verdünnter Schwefelsäure in gelben Massen. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich aus dem normalen Sulfat oder seiner Lösung in verdünnter Schwefelsäure ein gelbes, basisches Salz ab, das an siedendes Wasser allmählich alle Schwefelsäure abgibt.

Salpetersaures Ceroxyd. Honiggelbe Krystallmasse.

Kohlensaures Ceroxyd. Weisses Pulver.

Reactionen der Cerverbindungen.

Die normalen Ceroxydulsalze sind farblos. Alkalien fällen aus ihren Lösungen weisses, an der Luft grau und dann gelb werdendes Hydroxydul. Alkalicarbonate scheiden Ceroxydulcarbonat aus, Alkaliorthophosphat analog weisses Cerphosphat. Eine concentrirte Lösung von Kalium- oder Natriumsulfat fällt aus etwas concentrirten Ceroxydulsalzlösungen krystallinische Doppelsalze. Natriumhypochlorit fällt aus Ceroxydulsalzlösungen gelbes Cerhydroxyd. Ferrocyankalium scheidet weisses Cerferrocyanür aus.

Die Ceroxydsalze sind wenig beständig. Wird ihre wässrige, mit Salzsäure versetzte Lösung gekocht, so entstehen Oxydulsalze unter Freiwerden von Chlor. Alkalien fällen aus den gelben Lösungen gelbes Cerhydroxyd. Ferro- und Ferricyankalium erzeugen ebenfalls gelbe Niederschläge.

Strychninhaltige Schwefelsäure wird durch Ceroxyd blauviolett gefärbt wie durch Chromsäure.

Die Lösungen der Ceroxydulsalze sowohl als die der Oxydsalze zeigen kein Absorptionsspectrum. —

Die Trennung der Cerverbindungen von denjenigen anderer Metalle ergiebt sich aus den oben erwähnten, zur Reingewinnung der Cerverbindungen anzuwendenden Scheidungsmethoden.

HEUMANN.

Chemie,*) Name. Im Zeitalter der Ptolemäer, als die jüdischen Hellenisten in Aegypten begannen, die biblische Weltgeschichte mit den Historien der Griechen

---

*) 1) Synkellos, Chron., pag. 12. 2) Clementina ed. DE LAGARDE θ, pag. 3 f. 3) Collat. 8, 21. 4) Vergl. PETRUS LAMBECIUS Prodrom. histor. literar. lib. I. c. IV, 3. Die alten Quellen findet man sorgfältig gesichtet in H. KOPP's Beiträgen zur Geschichte der Chemie 1869, die hier stets vorausgesetzt, nur selten citirt werden. 5) Synkellos Chronogr. ed. Bonn, pag. 13. 6) Vergl. noch Suidas unter Φαῦνος und BORRICHIUS de ortu et progressu chemiae, pag. 53. 7) Hieronymus, Quaest. in Genesin ed. DE LAGARDE, pag. 13, 26. 8) Gegen BOERHAVE bei KOPP, Beiträge pag. 55. 9) Vergl. LOBECK, Aglaophamus 1340 f. — Das Ms. Fol. 199r giebt ein wohl auch von Zosimos überliefertes chemisch-hieroglyphisches Alphabet. 10) Jamblich. de myst. 8, 5; 10, 7. 11) Histoire de la chimie 1843 I., pag. 502. 12) Vergl. weiter unten. Die Allegorie stammt aus Ezechiel 1, 4 »aus der Wolke wie das Chaschmalauge mitten aus dem Feuer«. — Ms. Gotha 190r oben. 13) Vergl. Gelesan bei Stephanos in IDELER's Physici et medici Graeci II, 247, 23. 14) Exercit. Plin. ad Solin., pag. 1098. 15) IDELER, Phys. Graec. 1842 II, pag. 246. 16) Diese beiden Worte haben im gothaer Ms. das Tilgungszeichen; vielleicht mit Unrecht s. u. PIZIMENTIUS lässt sie aus. 17) Ibn-an-Nadîm's Fihrist ed. FLÜGEL I, 353, 24. 18) MÜLLER, Fragm. hist. Graec. II, pag. 548 f. vergl. EBERS, Papyros-Ebers, Vorrede. BRUGSCH, Geschichte Aegyptens 1877, pag. 70. 19) NAVILLE in Revue Egyptologique 1880 I, pag. 165. Note 3. BRUGSCH a. a. O., pag. 562 f. 20) Vergl. MASPERO in LEPSIUS' Zeitschrift für ägypt. Sprache 1882, pag. 129, XXVII, 1. 21) De myst. 8, 3. 22) JABLONSKI, Pantheon Aegypt. I, pag. 96. 23) Vergl. die pantheistischen Ammonhymnen: Papyrus Harris übers. von CHABAS in Records of the Past, London X, pag. 137 f; STERN in LEPSIUS' Zeitschrift 1873, pag. 76. 24) Synkellos, p. P. 359. 25) Astron. lib. III, 5, 9° loco. 26) Etym. ling. lat. Amstel. 1695, pag. 20. 27) Beiträge pag. 45. 28) Astron. lib. VI. praef. ed. Ald. Sollte nicht überall μοριογένεσις dgl. d. h. die Geburt nach den Constellationen in den Theilen des Zodiakus, herzustellen sein? 29) S. ferner V. praef.; V, 1; Petosiris VIII, 1. VIII, 5. 30) Plin. hist. nat. VII, pag. 49 (50). 31) Vergl. PAULY's Realencyclop. der class. Alterthumsw. V, pag. 497. 1393. 32) LETRONNE in Notices et Extraits des Mss. de la bibl. Impériale XVIII, pag. 236. 33) Ms. British Museum Egerton 709 Fol. 45r, welches in einer Abschrift des Herrn Prof. BAETHGEN vorliegt. 34) Firmicus V, 16. 35) Ibd. IV, 14. 36) FABRICIUS, Bibl. Gr. 1740 XII, pag. 765, vergl. KOPP, Beiträge pag. 91. Ms. Gotha Fol. 175r. 37) Vergl. hierüber unten pag. 527. 38) χειροτμήματα erklärt sich aus ἔτεμεν bei Synesios in FABRICIUS Bibl. Gr. 1729 t. VIII, pag. 329 § IX; es hat ebenso Geltung wie χειροτεχνήματα und χειρόκμητα: chemische Manipulationen. 38a) S. die Noten zum Hierocles XXVII, 70 hinter GAISFORD's Stobaeus, pag. 178. 38b) Vergl. z. B. den Anfang der syrischen Uebersetzung des DEMOKRITOS. 38c) Firmicus Astron. VII. praef. 38d) HOEFER, Histoire de la chimie I. éd. I, pag. 503. 38e) ED. MEYER, Set-Typhon 1875, pag. 13. 38f) PLEW, de Sarapide Regiomonti 1868 Diss., pag. 13 f. 39) LOBECK, Aglaophamus I, pag. 740 N. 40) S. BRUGSCH in LEPSIUS' Zeitschr. f. ägypt. Sprache 1881, pag. 99. No. 42. 41) Ms. Gotha Fol. 94b, vergl. 85v 87v 89r 91v 93v 115r 164v. 42) HOEFER, Hist. I, pag. 503. 43) Der Text der gothaer Handschrift ist sehr verwahrlost. Ich stelle ihn dem Sinne nach her. 44) Skithe lag in der nitrischen Wüste im W. des Deltas; Terenuthis ist Terrâne: vergl. die Karten bei LARSOW, die Festbriefe des heiligen Athanasius 1852, pag. 3 f. — Ὠΐτης λίθος »Eierstein«, heisst Fol. 137v im Lexikon noch τερενουθιν und χρυσοκολλα. Denn das Eidotter (aus dem Hephästos der Vater des Imuth entsprang) Sonne u. Gold gelten den Chemikern gleich. Daher die zahlreichen Xeria, welche aus Eiern bereitet werden. (Syr. Ms. EGERTON.) 45) HOEFER, Hist. de la chim. I éd. I, pag. 258. 273. Syr. Ms. EGERTON 709, Fol. 56 rect. 46) HOEFER I, pag. 503. Im Ms. Gotha Fol. 214r Ὀρμανοῦθ. Wahrscheinlich ist damit der Isistempel in Menuthis (Eumenuthis), ganz nahe bei Kanobos, gemeint. L. JABLONSKI, Pantheon Aeg. III, pag. 153. 154 und BOECKH C. I. Gr. No. 4683b. BRUGSCH, Geogr. Inschr. altägypt. Denkm. I, pag. 290. 47) Vergl. POTT in Zeitschr. der deutsch. morgenl. Gesellsch. XXX, pag. 17. 48) LOBECK, Aglaophamus 936 N. 49) BORRICHIUS de ortu et progressu chemiae 1688, pag. 28 ff. CHWOHLSON, Ssabier II, pag. 839. 50) Ms. Mus. Brit. Syr. EGERTON 709 Fol. 44r. Abschrift BAETHGEN's. 51) Vergl.

und Aegypter durch Ausdeutung in Einklang zu setzen, wurde der Ursprung der heidnischen Wissenschaften, wie der Kosmetik, der Metallurgie und Astronomie, zumal wenn sie im Zusammenhang mit dem Priesterthum oder der Magie standen, dem in der Genesis 6, 1—2 berichteten Umgang der Menschentöchter mit den Söhnen der Götter vor der Sintfluth, insonderheit dem Engel Azazel, zugeschrieben. Aus den apokryphischen Büchern der Juden, wie dem Buche Henoch (1) (Ende des zweiten Jahrhunderts v. Chr.), wurden diese Sagen von den Christen der ersten Jahrhunderte entlehnt. So wird in dem christlichen Roman des Römers Clemens (2) Cham, der Sohn Noa's und Vater Mestrems, d. i. Aegyptens, als der Magier vorausgesetzt, welcher spätern Geschlechtern die vorsintfluthliche Wissenschaft vererbt habe. Jo. Cassianus (3), ein Schriftsteller des

---

Synesios in FABRICIUS Bibl. Gr. VIII, pag. 235 § III f. Schon im Griechischen ist sehr häufig das Zeichen des zunehmenden Mondes in »Mond« statt Quecksilber verlesen. 52) Vergl. Stephanos in IDELER's Physici Graeci II, 204, 29; 205, 20; 216, 20 u. s. w. 53) Theatrum chemicum Argentorati 1659 III, pag. 434. 726. IV, pag. 546. 891. 54) Mangeti bibliotheca Vol. I, pag. 63. Cap. II, pag. 64, op. I. 55) de Iside et Osiride c. 33. 56) Stobaeus, pag. 951 ed. GAISFORD I, pag. 406. 57) Titel einer hermetischen Schrift bei Stobaeus. 58) Bei manchen Operationen, scheint es, wurde diese Schwärze in einem Stück Leinwand (πέταλον) in die »Wachsschmelze« κηροτακίς, eine Art Tiegel gethan. 59) Vergl. schon SALMASIUS Exercit. Plin. ad Solin., pag. 1060. Auf dieselbe schwarze Zersetzungsbrühe bezieht sich der Ausdruck »Fäule der Isis« bei Stephanos s. u., d. h. der um den todten Osiris trauernden Gattin? vergl. Plutarch de Is. c. 52. Arnob. 1, 36. Orph. Hymn. 42, 9. 60) Oben pag. 520. 61) Diod. Sic. I, 25. LEPSIUS, Zeitschr. f. ägypt. Sprache 1875, pag. 54, 115; 1874, pag. 79. 62) Vergl. die Daten bei dem Syrer Ms. EGERTON 709, Fol. 17b, Nîsân bis Tischrîn II; Chzîrân bis Tischrî. 63) Plutarch. de Iside c. 39. 64) Fol. 183b 83a 178b vergl. Stephanos bei IDELER, Phys. Grr. II, pag. 212, 13. 14. Die Juden dachten dabei an den Nordwind, Ezechiel 1, 4 vergl. Anmerk. 12. 65) Plut. de Is. c. 39. 66) Vergl. DU CANGE, Lex. med. Graec. unter κερία. Ein anderer Name der Chemie ist ἡ μερικὴ τέχνη »Kunst der Proportionen der Metalle« bei Hôros an Kronammôn, Fol. 183v 83a; so μερικαὶ καταβαφαὶ bei Zosimos, Imuth, Omega, Anfang. — Κηρίον erklärt sich leicht aus Synesios bei FABRICIUS, Bibl. Gr. VIII, pag. 239 § VIII. 67) Bei CLEMENS, Protrept., pag. 14 Sylb. 68) Histor. eccles. II, 23. 69) S. BRUGSCH in LEPSIUS Zeitschr. f. ägypt. Sprache 1881, pag. 100, No. 45, vergl. pag. 89, No. 10. DÜMICHEN ibid. 1879, pag. 98. LEPSIUS, Die Metalle in den ägypt. Inschriften (Abh. d. Berl. Akad. 1871), pag. 54. 70) Plut. de Is. c. 22. 71) Vergl. die Hekate aus dreifarbigem Wachs bei Porphyr. in Euseb. praep. ev., pag. 202c 204d mit Iambl. de myst. ed. Parthey, pag. 233, 12; 234, 9. 72) Setna-roman in Records of the Past, London IV, pag. 35. 73) CHWOHLSON, Die Ssabier II, pag. 396, Note 97. 74) Erhalten bei Stephanos in IDELER Phys. Grr. II, pag. 248, 35 ff. 75) PLEW de Sarapide, Regiomonti 1868, pag. 31 Diss.; PIETSCHMANN, Hermes Trismegistos, pag. 24. 76) Diodor, Lib. I, pag. 25, vergl. mit Stobaeus phys. 928 etc. 77) HOEFER, Hist. de la chimie I, pag. 503. 78) LEPSIUS Zeitschrift 1879, pag. 85; 1880, pag. 137. 79) BÖTTIGER, Klein. Schrift. II, 210 ff. 80) S. o. 81) JABLONSKI, Pantheon Aeg. I, pag. 81. 82) Im Lexikon, Ms. Gotha, Fol. 134v und bei DU CANGE. 83) IDELER, Phys. Grr. II, pag. 252, 30. 84) Ibid. II, 236, 36, vergl. Ms. Gotha, Fol. 29r. 85) Bei Stephanos, a. a. O. II, pag. 127. 86) Es ist nicht ersichtlich, ob IDELER nach der gothaer Hs. oder ihrer pariser Vorlage ediert hat. Die gothaer hat Fol. 14b die Worte χέμοὶ βοήθει so ohne Zeichen, am Rande bei der zugehörigen Zeile. PIZIMENTIUS in Democritus Abderita de arte magna Patavii 1673, pag. 37 lässt sie aus. 87) Ms. Gotha Fol. 96r 97r 138r u. a. 88) KOPP, Beiträge, pag. 57 u. 73. 89) Zeitschrift d. deutsch. morgenl. Gesellsch. XXX, pag. 537. 90) Stephanos bei IDELER II. 253, pag. 4; 206, pag. 27, 30; 249, pag. 24, 31. 91) Bei DU CANGE Lex. med. Graec. Notarum characteres pag. 16 steht χ ὁ χειμός. 92) BOECKH, C. I. Gr. 1570. I, pag. 750. 93) Nach dem Fihrist des Ibn-an-Nadîm ed. FLÜGEL I, pag. 354, 19 schrieb Sergios von Resaena in Mesopotamien ein Buch an den Bischof Kyros von Edessa. Ein Pseudepigraphon? 94) Vergl. DU CANGE, pag. 1515.

4. Jahrhunderts, weiss, dass Cham dieselbe auf »Platten« aus verschiedenen Metallen eingegraben, wie man sonst Aehnliches von Seth, dem babylonischen Xisuthros u. A. erzählte, um sie hinter dem Rücken seines Vaters Noa vor der Zerstörung durch das Wasser zu retten. Schon zu Beginn des 2. Jahrh. n. Chr. lief in Aegypten in gnostischen Kreisen ein Buch um, welches »eine Prophetie des Cham« enthielt, in welcher vom Himmel und der Natur in solchen Allegorien geredet wurde, dass man den Griechen Pherekydes der Entlehnung seiner geheimnissvollen Metaphern aus derselben beschuldigte. Diese Thatsachen (4) muss man im Auge behalten, wenn man zur Beurtheilung der berufenen Herleitung des Namens Chemie schreitet, welche der Philosoph Zosimos von Panopolis — vielleicht im 4. oder 5. Jahrh. — im elften Buchstaben des von ihm an Theosebeia gerichteten Buches Imuth (5) (über die »Handarbeiten«) also giebt: »Es berichten die heiligen Schriften, d. h. die Bibel, o Frau, dass es ein Dämonengeschlecht giebt, welches sich mit Weibern einlässt. Auch Hermes hat es erwähnt in den Physica, und fast jede öffentliche und geheime Schrift hat desselben gedacht. Nun haben die alten und göttlichen Schriften dies gesagt: dass gewisse Engel der Weiber begehrten, herunterkamen und denselben alle Werke der Natur lehrten; weswegen sie, sagt er (so), Anstoss erregten und deswegen vom Himmel ausgeschlossen blieben, weil sie den Menschen alles Böse und seiner Seele Unnütze gelehrt. Von denselben, berichten dieselben Schriften, wären auch die Giganten erzeugt. Es existirt nun von denselben die erste Ueberlieferung Chêmeu (so, nicht Chêma haben die Hss.; die richtige Lesart ist vielleicht Χημοῦ, d. h. des Chêmês) über diese Künste. Er nannte aber dieses Buch Chêmeu (des Chêmês), woher auch die Kunst Chemeia heisst« (6). Wenn nun auch Cham als Sohn des Noa von der frommen sethitischen Linie und nicht von den biblischen Giganten abstammt, so hindert das doch nicht anzunehmen, dass Zosimos oder vielmehr wahrscheinlich schon die von ihm citirte Schrift des Hermes seinen Chemeu für identisch mit Cham hielt; denn beide sind nach der Sintfluth die ersten Ueberlieferer der vorsintfluthlichen Naturwissenschaften. Nun wird sich weiter zeigen, wie sehr Zosimos überzeugt davon war, dass die Chemie, als die Kunst, unedle Metalle in edle zu verwandeln, ihren Ursprung in seiner Heimath Aegypten und ihre Ueberlieferung bei ägyptischen Priestern hatte; sowie ferner, nach einem Citat des Stephanos von Alexandria aus einer alten, chemischen Schrift, dass die Aegypter die erste Aufsuchung des Metallverwandlungsmittels seit der Gründung Aegyptens datirten. Da nun Aegypten auf nordägyptisch wirklich Chêmî hiess, so lag nichts näher, als dem Cham, dem Vater des Mestrem = Aegypten = Chêmî die Aussprache Chêmeu (Chêmês) zu geben, um so mehr, als der jüdischen Tradition die Verknüpfung des einheimischen Landesnamens in der Verdrehung Ham mit dem Noasohne Cham auch sonst vertraut war (7). Indem aber Zosimos einem Eponymos des Chêmî-landes das nach ihm betitelte Buch zuschreibt, wird er keinen andern Anlass gehabt haben, von ihm in seinem chemischen Buche zu reden, als weil das Chemeu-buch in die Chemie einschlug, sonst hätte er auch den Namen der Kunst nicht damit zusammenbringen können. Dass der Wortlaut jener Stelle nur allgemein auf die Werke der Natur geht, steht dem nicht im Wege. Denn in der Herauskehrung der Natur aus den Metallindividualitäten sieht die älteste Chemie ihre eigentliche Aufgabe; daher auch des Demokritos' Chemie »Physica« im Titel trägt (8). Mithin bedeutete dem Zosimos chêmeia: die Kunst des ersten Chemikers Chêmês.

Wie geläufig nicht nur dem Zosimos, einem begeisterten und ideal gesinnten

Vertreter seines Fachs, sondern auch seinen Vorgängern eine solche Art des Syncretismus war, ersieht man aus den umfangreichen Fragmenten seines Buches Imuth über die Cheirokmeta, welche z. B. in der gothaer Handschrift, Ch. n. 249b, Fol. 138v (einschliessend ein Fragment aus dem Agatharchides) bis 166r und 195r ff. (ausser andern Stellen) unzweifelhaft erhalten sind.

Das Buch umfasste ein Alphabet Abhandlungen in Briefen an Theosebeia; doch mögen einige an andere Personen (Lazaros?) gerichtet sein. In der Vorrede des *Omega*, Fol. 195 f., welches über den chemischen Kamin und Apparate handelt, theilt Zosimos — ein leidenschaftlicher Buchstabenspekulant (9) und Etymolog — die Verächter einer seiner Schriften über den Sublimationsapparat als Banausen der adamitischen, von der Heimarmenê beherrschten Menschenklasse zu; (ganz solchen ägyptisch-neuplatonischen Anschauungen huldigend, wie sie bei Jamblichos (10) Bitys vorträgt, den er neben dem *trismegas Platon* und dem *myriomegas Hermes* mit der »*Tafel des Bitos*« citirt). Sich selber und die philosophisch gebildeten Chemiker bezeichnet er als Streber nach der höchsten Vernunft, nach der Vereinigung mit dem Princip, dessen höchsten Namen nur »*der verborgene Nikotheos*« (El-Gibbôr?) weiss, dessen Beiname das Licht ist, welches als Jesus Christus in die Adamiten dringt. Diese stammen von Adam, nach seinem Etymon »der jungfräulichen, blutigen, fleischigen Erde«. Adam nennen ihn Chaldäer, Parther, Meder und Hebräer; die Aegypter aber *Thoyth* d. i. Hermes; die Griechen Prometheus und Epimetheus, deren Fessel Pandora dieselbe wie Eva ist. Das Licht (Φῶς) Christus hat die Aufgabe, jeden Adam zur Reue zu bewegen, ihn erst zum Menschen (Φώς) nämlich Licht- (Φῶς) -menschen zu machen, ihn der Vernunft zu gewinnen und ihn der Heimarmenê, d. i. dem Einfluss der Gestirne zu entziehen. Zuletzt wird dieses Licht den Kampf aufnehmen nicht nur gegen den Antimimos, sondern auch gegen den von diesem gesandten Vorläufer, der aus Persien kommt. Dieser hat einen Namen mit neun Buchstaben, unter denen ein Vocal doppelt ist (δίφθογγος). (Man erräth leicht Zoroastres, den er vorher auch citirt.) Dass *Thoyth*, als Hermes trismegistos und als ein von Zosimos sehr gepriesener Seelenführer und Chemiker, wenigstens als bekehrter Adamit auch Jesu gleichen müsste, entspräche den Ansichten des Zosimos, aber er sagt es nicht. Sollte dem Priester der Chemie, welcher nach der Lösung des chemischen Problems und damit zugleich nach der höchsten Vernunft strebt, auch die »Zusammenfügung der Knochen« des Retortenbaues nicht gelingen — Anspielung auf Ezechiel, K. 37—: das bringt ihm keinen Untergang. Wehe aber den adamitischen Verspottern seines Kunstwerks! — »Nur die hebräischen und heiligen Bücher des Hermes,« sagt Z. wörtlich, »sprechen über den lichtvollen Menschen und seinen Wegweiser, den Gottessohn; über den irdischen Adam und seinen Führer, den Antimimos, der sich mit böser Rede und Täuschung den Sohn Gottes nennt.« Und vorher: »Dasselbe ist in den Bibliotheken der Ptolemäer gefunden worden, welche (?) sie in jedes Heiligthum, am meisten in das Sarapeum (τῷ σαραπίνῳ) niederlegten, als sie Asenon (Simon?) den Hohenpriester von Jerusalem (ἄσενον τῶν ἀρχιεροσολύμων) einluden, ihnen Hermes (so) zu schicken, welcher das ganze Hebräische (Buch?) griechisch und ägyptisch übersetzte.«

Dass aber die Verbindung des Cham mit dem Chemes (Chemeu) und dieses mit chemeia geradezu eine jüdische Schöpfung sei, um der Chemie einen historischen Erfinder zu geben, wird erst recht wahrscheinlich, wenn man die Art der ältesten chemischen Literatur berücksichtigt, welche dem Zosimos nach seinen Citaten vorlag. Dieselbe bestand aus durchweg pseudepigraphischen Lehrbüchern der Kunst, die zwar alle ägyptischer Heimath sind, aber dreifacher Herkunft: ägyptisch-hellenistischer, persisch-hellenistischer und jüdisch-hellenistischer. Die häufigste Form, in welcher die Geheimwissenschaft ägyptischer Priester — dafür die Chemie zu halten, werden wir allen Grund haben — überliefert wurde, ist, dass ein Gott sich seinem Priester oder Propheten, ein Lehrer seinem Schüler, ein Vater seinem Sohn mittheilt. Weniger Bekanntes sei angeführt:

Hermes an Pauseris (= Pausiris, richtig: Lepsius' Zeitschrift 1883, pag. 164), Hs. Gotha, Fol. 103r, vergl. 175v; *Hermes*, τὸ κλειδίον *über die Komaris gemäss den beiden Verbindungen*,

Fol. 103r; 10b bei Stephanos. Ausser andern Schriften des Hermes citirt Zosimos, wie bei Synkellos, im Omega des Imuth auch die περὶ φύσεων fol. 195v. — *Hôros der Goldgräber an Kronammôn* (Κρονάνμωμα) περὶ τῆς μερικῆς τέχνης Fol. 183v, vergl. 183r, 83r. — *Isis an Horos*, Fol. 214r. Bei HOEFER (11) fehlen aber die Recepte, auf die auch weisen: Fol. 130r, 148r, 64r. — *Orakelsprüche des Apollon*, Fol. 101r, 152v, 179r, 175r. — *Die Ausgabe des Apollon*, Fol. 165r. — *Agathodämon*, sehr häufig; *Agathodämoniten*, eine Chemikerklasse 138v. — *Pammenes*, Fol. 143v. — *Pibichios* (richtig: Pibêchios) oft. — *Theophilos, Sohn des Theogenes*, Fol. 176v, 165r 3u. — *Demokritos an Leukippos*, 212v. — *Afrikanos*, 152r, 169r. — (Pseudo) *Synesios an Dioskoros*. — *Ostanes über Sophar*, öfter.

Ganz analog gebärden sich nun die jüdischen Schriften; vor allem die beliebte der *Prophetin Maria* aus dem γένος ἀβρααμιαῖον, Fol. 183r, welche ihre chemischen Recepte für direkte Inspirationen Gottes ausgiebt: Fol. 158r. Eine ihrer Schriften wird citirt: ἐν τῇ στήλῃ τῆς ἀρσενοειδοῦς ὑποκάτω τοῦ ζωδίου Μαρίας, Fol. 183r, oder ἐπὶ τοῖς ὑποκάτω τοῦ ζωδίου, Fol. 158r, 155r. Das hier gemeinte Thier ist eine Allegorie des Goldes oder Silbergoldes, welches bei der Sublimation in der Wolke des Quecksilbers aufsteigt. Was unter ihm liegt ist die Anfangsoperation der »Schwärzung«, über ihm die der »Gilbung« (12). — Ferner die »*Masa des Moyses*«, ein Präparat, Fol. 158r; *Mosis Diplosis* (Mischneh kesef?), Fol. 190r. Erwähnt wird in einem Ausspruche des Hermes »*der Landmann Achaab*« (= Ahab), Fol. 175v, sowie der Erzengel und Priester *Amnaîl* (Variante Amnuêl) in der Schrift Isis an Hôros. Auch sonst kommt Zosimos oft auf die *jüdischen* oder *hebräischen* Chemiebücher zu sprechen. Er kennt eine Schrift *des Juden* Solomon (Fol. 191r), in welcher ein *Egelasa* (anderswo *Gelasa* (13), d. h. Uebersetzung von Jishaq »er lacht«) an *Exakustos* (d. i. Jischmaêl) über chemische Instrumente schreibt. In derselben wird der Sublimation (arsis) gedacht, »welche durch diese und ähnliche von Noa herrührende (ἀπὸ τοῦ Νοᾶς) Instrumente bewirkt wurde«: Fol. 201v oben. An eine syrische Uebersetzung des Demokritos schliessen sich chemische »*Recepte aus dem Buche des weisen Schriftgelehrten Ezra*«: Ms. Cambridge 6, 29, Fol. 116v bis 120r.

Bei solchem Aussehn der Literatur, solcher Namen-, Gedanken- und Geschichtsklitterung der verschiedenartigsten Nationalitäten wird man kaum fehlgreifen, wenn man den »Chemeu« bei Zosimos, den Verfasser des gleichnamigen Buches, als eine jüdische Schöpfung aus Cham und Chemeia betrachtet. Aber nicht das allein. Es ist auch kein Grund vorhanden, einen CHÊMÊS oder CHIMÊS, einen chemischen Schriftsteller sehr gefeierten Namens, dessen natürlich pseudepigraphische Schrift öfter genannt wird, mit dem ersten nicht für identisch zu halten.

Vorab bemerke ich, dass die Schreibung mit ι oder η in der gothaer Handschrift, wie überhaupt in den späten chemischen Handschriften, auch in andern Wörtern beliebig mit einander wechselt. Die bereits von SALMASIUS (14) angeführten Citate des Chêmês bei Zosimos, und zwar unzweifelhaft dem echten, finden sich auch in der gothaer Handschrift, und zwar in dieser Gesellschaft: Fol. 153r »*die ganzen Schriften und Chimês und die Maria*«; 158r *Maria; des Mose Masa;* »*Chimês an vielen Stellen*«; *Pibêchios*, über die »Brennung«; 158v zum Schlusse derselben Abhandlung: »*Und der Prophet Chimês nannte es* (das Verbrennungsprodukt) *nach sechs Einwürfen tanzend zweimal*, * *sagte er* (ist zu tilgen), *schattenloses Gelb*«, d. i. Gold.

Am häufigsten wird Chimês wegen des Fundamentalsatzes der alten Chemie angeführt, welchen er, nach Olympiodoros, dem Commentator des Zosimos, von Parmenides nicht entlehnt, aber ihm parallel mit besonderer Anwendung auf die Chemie ausgesprochen hat: Fol. 173r f. An dieser Stelle allein wird er Chêmês, sonst immer Chimês geschrieben. Zosimos sucht, Fol. 152r, denselben Grundsatz, wonach die Verwandlung aller Metalle und Minerale in einander auf einem Färbstoff (phabê = baphê) von identischer Beschaffenheit beruht, nachzuweisen aus Aeusserungen des Demokritos, Afrikanos, Chimês, Pêbichios, Maria und Agathodämon. Er sagt: Chimês aber hat es schön ausgesprochen: »denn Eins ist das All. Eins ist das All und wenn nicht Alles enthielte das All, so wäre das All nicht entstanden.« Bei SALMASIUS, pag. 1098, folgt noch: »also musst du dieses All hineinwerfen, damit du das All auch gemacht habest.« — Vielleicht aus einer

andern Stelle des Zosimos, jedenfalls aus einem alten Chemiker geschöpft, findet sich derselbe Spruch bei Stephanos von Alexandria (7. Jahrh.) (15). Dieser drückt sich über das Gelingen der Metallverwandlung, welche durch die drei Prozesse der Oxydirung (Iôsis) oder Schwärzung (Melansis), der Weissung (Leukôsis) und Gilbung (Xanthôsis) hindurchgeht, in traditionellen, doppelsinnigen Allegorien, die später besprochen werden sollen, so aus: »Eine ist die Schlange, welche die beiden Zeichen (weisse und rothe Krone von Ober- und Unter-Aegypten; = Verbindungen, die gold- und silberfarbene) und das Gift (auch Oxyd = Quecksilberpräparat, s. unten) enthält; denn Eins ist das All, durch welches das All; *allmächtiger Chimês* (16); und wenn nicht das All das All enthielte, (wäre) das All nichts, sagt *der allmächtige Chimês*. Und es sagt die *priesterliche* Stimme: Gefunden ist der Pan, der seit der *Gründung Aegyptens* gesucht wird!«

Aus den griechischen Listen der Chemiker ist der Chimês auch in die reichhaltigeren der Araber übergegangen als Kîmâs (17)

Noch gewisser wird der jüdische Ursprung dieses Chimês dadurch, dass sein Name mit der griechischen Form irgend eines sonst bekannten, altägyptischen Namens sich nicht leicht vereinbaren lässt. Man hat an den König *Chembês*, den Erbauer der ersten Pyramide gedacht. Aber nur Diodor (I, 63) nennt diesen so: sonst heisst er Cheops d. i. Chufu. Wenngleich derselbe unter dem Namen Suphis als Verfasser des heiligen Buches der Aegypter genannt wird (18): er steht nicht am Anfang der ägyptischen Geschichte, sondern gehört der vierten Dynastie an. Noch weniger kommt wegen des letztern Grundes *Chamus* Χαμοις in Betracht, wie mehrere königliche Personen hiessen, namentlich der Sohn Ramesses II., Oberpriester des Pthah, Zauberer und Inhaber eines Zauberbuches (19). Unter den Göttern — Chêmes wäre ja ein degradirter Gott gewesen — leuchtet verführerisch »Chem« entgegen, der Pan von Koptos, der Stadt der Bergleute, und von Chemmis-Panopolis, ein ithyphallischer, mit Ammon pantheistisch vereinigter Lokalgott. Allein dieses Irrlicht verjagt ADOLF ERMAN, indem er bestätigt, dass der Name dieses Gottes *Min* zu sprechen ist. Diese Lesung, von BRUGSCH früher behauptet, von den übrigen nicht angenommen, von ihm selber aufgegeben, sei nunmehr durch die phonetische Schreibung der Pyramiden gesichert (20). Endlich ist, z. B. von REINESIUS, eine Combination des *Chêmeu*, als ungriechischer Nominativ, mit dem *Kamêphis* vorgeschlagen, der allerdings schwerlich verschieden ist von dem *Emêph* oder *Hêmêph* bei Jamblichos (21). Mit diesem Beinamen des höchsten Gottes Ammôn-Ra: *Ka mtf*, welcher »Bulle (Gemahl) seiner Mutter«, d. h. Erzeuger seiner selbst, bedeutet, bezeichneten die spätesten ägyptischen Priester den Ersten aller himmlischen Götter, die vor dem Anfang stehende, sich selbst denkende Vernunft, dabei aber auch Urerzeuger und Sonne (22). Aber obschon dieser sich zu einem Patron des chemischen Eins in Allem wohl eignete: (23) die in den Schriften der Hellenisten noch ziemlich ursprünglich bewahrte Form seines Namens macht dessen gleichlaufende Verstümmelung in Chêmeu und Chimês sehr unwahrscheinlich.

Wenn wir also auch zu dem Ergebniss kommen, dass jener Chimês der Chemie nicht seinen Namen gegeben hat, diese vielmehr seine Mutter und sein Vater Cham ist: wir würden diese Untersuchung nicht so eingehend geführt haben, wenn wir der Tradition über die ältesten Verhältnisse dieser Kunst so wenig Vertrauen entgegenbrächten, wie im Allgemeinen z. B. von dem trefflichen KOPP geschieht. An der Hand der Ueberlieferung suchen wir nun annehmbar zu machen, dass der Ursprung der Chemie und auch ihres Namens in Aegypten liegt.

Man erinnere sich zunächst der ältesten Nachrichten, welche der Chemie unter diesem Namen gedenken. Dem Kaiser Alexander Severus (222—234 v. Chr.) widmete der Chronograph Jul. Africanus eine Sammelschrift, betitelt Kestoi, welche ausser medicinischen, physischen und ackerbaulichen Excerpten auch χυμευτικῶν δυνάμεις, »Kräfte chemischer Präparate«, umfasste.

Dies erzählt, wohl nicht nach Eusebios Pamphilos, sondern nach dem ägyptischen Mönch Panodoros, der um 400 unter Arcadius lebte, Georgios der Synkellos (24). Denn die armenische Uebersetzung des Eusebios deckt diese Notiz nicht. Nach dem was Suidas von dem Inhalt der Kestoi erzählt, passen chemische Dinge recht wohl hinein: überdies citiren die Chemiker den Afrikanos (s. o.).

Im Einklang hiermit berichtet von Diocletian, der im Jahre 296 einen Aufstand der Aegypter mit sehr harten Maassregeln dämpfte, eine Notiz aus der Chronik des Joannes Antiochenus, welche auch Suidas unter χημεία hat, dass dieser Kaiser »die über die Chemie Silbers und Goldes (περὶ χημείας ἀργύρου καὶ χρυσοῦ) von den Alten der Aegypter geschriebenen Bücher aufsuchen und verbrennen« liess. Zwar wird im Verfolg dieser Mittheilung dem Kaiser das Motiv unterstellt, er habe den Aegyptern die Mittel zum Aufruhr aus der Goldquelle ihrer nationalen Kunst abschneiden wollen; indessen statt sie zu verdächtigen, verstärkt dieser Umstand nur die Zuverlässigkeit jener Nachricht, insofern er zeigt, dass die Verehrer der Chemie aus einer gelegentlichen Verfolgung und Schädigung derselben, etwa bei Einäscherung der Tempellaboratorien, ein Argument für ihre Kunst ableiteten. — Zum ersten Mal direkt in einer alten Schrift erscheint der Name derselben bei Jul. Firmicus Maternus (25). Wenn der Mond, heisst es, an neunter Stelle vom Horoskop ab, im Hause des Mercur steht, schenkt er die Astronomie . . . ., wenn in dem des Jupiter, den religiösen Cultus und scientiam in lege, wenn im Hause des Saturn, *scientiam chimiae*.

So, statt scientiam alchimiae, wie ALDUS edirte, steht nach G. J. Voss in den Handschriften. Die Lesart *chimiae*, und keineswegs etwas anderes, wie KOPP argwöhnt (27), setzt auch KIRCHER voraus, da deutlich seine Meinung ist, dass Firmicus zwar chimia, im Sinne von Metallurgie, nicht aber Alchimie gekannt habe. Dass indessen Firmicus unter chimia die auf Goldpräparirung ausgehende Metallverwandlungskunst verstanden, geht aus dem Zusatz *scientia* hervor für den, welcher berücksichtigt, dass der mit seinen Ausdrücken genau unterscheidende Autor sonst oft erwähnt: aurifices (Goldschmiede) aut fossores auri aut absconsarum quarundam artium magistros (III, 8, 4° loco); metallorum inventores (VIII, 17); aurifices et qui ex auri operatione lucrentur (VIII, 22) u. s. w. Ohnehin ist chemia noch nirgends in der Bedeutung »Metallurgie« erwiesen worden. Der Grund, warum Saturn mit dem Silbermond Chemiker d. h. geheimnissvolle Gold- und Silberpräparanten hervorbringt, während die übrigen Planeten hier andere Priesterwissenschaften zeitigen, liegt nach der im Buche II, 10 gegebenen Charakteristik jenes ernstesten und tiefsinnigen Planeten nahe: bewirkt er doch auch magicam artem; wie ebenso im Verein mit Mercur nach V, 12: rerum occultarum inquisitores ut thesaurorum, sepulchrorum aurique et argenti absconditique metalli et omnium denique rerum quae a communi hominum consuetudine sunt alienae u. s. w., also Geheimwissenschaften.

Nun aber hat Firmicus den Ausdruck *scientia chimiae* gewiss nicht erfunden; sondern ihn aus der griechischen Bearbeitung eines ägyptischen Buches über Astrologie entnommen. Das bezeugt er selbst, indem er in der Vorrede zu dem betreffenden dritten Buche das in diesem abgehandelte Thema, nämlich die Einrichtung des menschlichen Mikrokosmus gemäss dem Einfluss des siderischen Makrokosmus, ebenso wie die daraus folgenden Einzelheiten auf eine Schrift des Petosiris und des (ägyptischen Königs) Necepso zurückführt, von der er noch oft spricht.

Beide Männer, sagt er weiter (III, 1), seien in der Beschreibung der genitura mundi »secuti Aesculapium et Anubium, quibus potentissimum Mercurii numen istius scientiae secreta commisit.« Dieses Buch des Aesculap habe den Titel μυριογένεσις, vergl. V, 1: si vero myriogenesin Aesculapii legeris quam sibi venerabilem Mercurii stellam intimasse professus est, invenies. IV, 1 Omnia enim quae Aesculapio Mercurius Enichnus que (l. ? Anubiusque) tradiderunt, quae Petosyris explicavit et Necepso; quae Abraham . . . in his perscripsimus libris (29). Solche Schriften des Petosiris und Nechepsos, wie Plinius (30) sagt, aus der schola Aesculapi, sind schon im augusteischen Zeitalter bekannt (31) und finden sich mit derselben

Rückleitung auf den »Hermes und Asklepios, das ist Imuthês, den Sohn des Hephaestos« auch i. J. 138 v. Chr. in Gebrauch bei einem Horoskopsteller (32).

Das Vorkommen der scientia chimiae in dieser Literatur datirt dasselbe zwar nicht, verbietet aber, seine Zeit herabzusetzen. Wenn das Patronat der ägyptischen Schriftstellergottheiten: des Ibis Thoyth, des schakalköpfigen Anubis, des Pthahsohnes Imuth die Astrologie als priesterliche Wissenschaft erweist, warum sollte dasselbe zweifelhafter für die Chemie sein, der zu Ehren noch der gnostische Christ Zosimos sein Lehrbuch Imuth, d. i. Asklepios, nannte?

Das »*Buch Imuth über Alles was mit der Hand gearbeitet wird*« nennt es auch eine syrische Handschrift (33). Wie nahe beide Literaturkreise einander standen, zeigt nicht nur ein viel gebrauchter Satz des Ostanes und Demokritos, der sich bei Necepso wiederfindet: una natura ab alia vincitur (34), sondern auch gelegentliche Berührung in allegorischer Terminologie: Andro-(da)mas heisst das 63. Lebensjahr bei den Aegyptern (35), bei den Chemikern u. a. der Pyrites.

Ausserdem steht nun aber den Chemikern selber, wie dem mittheilsamen Zosimos und Olympiodoros, der Zusammenhang ihrer Speculation mit dem heidnischen Priesterthum Aegyptens ganz fest. Sie nennen sich beständig Priester oder Hierogrammaten, oder Mysten der heiligen, mystischen, geheimen Kunst. Zosimos erzählt (36) — nach der richtigen Lesart — dass die Aegypter vor den Griechen, welche die vier ehrbaren Künste allein trieben, zwei voraus gehabt hätten: die »der präparirten und die der natürlichen Mineralien« [τῶν τε καιρικῶν (37) καὶ τῶν φυσικῶν ψάμμων ist zu lesen]. Die erste göttliche und dogmatische Kunst, auch »*die der Handschnitte*« (38), d. h. Manipulation der Mineralzerlegung geheissen, war allein den Priestern bekannt. »*Die Behandlung der natürlichen Sande*«, d. h. die Metallurgie war Monopol der ägyptischen Könige; beide Künste Priester- und Staatsgeheimniss. — Häufig genug ist ferner von Tempellaboratorien die Rede.

Freilich, wenn Zosimos erzählt (Fol. 191r), dass er selber »im Heiligthum zu Memphis einen alten in Stücke gegangenen (chemischen) Kamin gesehn, welchen die Mysten der Heiligthümer nicht zusammen zu setzen verstanden«, ist bei dem allegorisirenden Pathos dieser Leute wahrscheinlicher, dass er mit dem »Heiligthum« eine chemische Klosterküche bezeichnet hat. Aehnlich, wenn er (Fol. 162r) seine gelehrte Theosebeia vor der Chemielehrerin Taphnutiê als einer Charlatanin warnt, und zur Abschreckung ihr von unglücklichen Goldkochereien erzählt, welche nach deren Recept und zu deren Schadenfreude der fromme Priester (Bischof? Abt?) Neilos angestellt habe.

Noch unmittelbarer als diese feststehende Costümirung beweist das heidnische Priesterthum der Chemie ihre absichtlich doppelsinnige Terminologie, welche, je älter desto mehr, aus Anspielungen auf den heidnischen Gottesdienst, zumal den Osiriscult besteht, und nach deren Beispiele die jüdischen Chemiker Allegorien ihrer Tradition, sowie die mit Ostanes sich persisch gebärdenden, Gleichnisse wie es scheint aus den Mithrasmysterien entlehnt haben. Insonderheit ist nicht zu zweifeln, dass die Geheimgilde der Chemiker ähnliche alter Priestermysterien fortsetzt: 1. weil vom Chemiker ganz wie vom Mysten und Theurgen (38a), bevor er an sein Werk der Goldbereitung ging, die Heiligung seines Leibes wie seiner Seele verlangt ward (38b), wie er denn überhaupt nicht nach dem Goldmachen um des Goldes willen, sondern nach der Lösung des Metallverwandlungsproblems trachtete. 2. weil die Chemiker sich ähnlich wie die Astrologen (38c) durch einen Eid zur Geheimhaltung ihrer Kunst verpflichten mussten, und weil dieser Eid nach dem ganz heidnischen Formular, welches in der Schrift Isis an Horos vorliegt (38d), sich selbst in Ausdrücken an Altägyptisches anschliesst.

Der Chemiker soll schwören u. a. bei den Göttern der Leichnamconservirung, die auch

seine Seele im Hades zu behüten haben, »bei Hermes und Anubis, bei dem Bellen des Kahnverschlingenden Drachen und dreiköpfigen Hundes Kerberos.« Die typhonische Schlange Apep (Apopis) (38e), welche die Barke des Osiris wie die jedes Todten bedroht, mit dem Kerberoshunde in einem Bilde vereint, war die Darstellung des sinopischen Gottes Sarapis, nachdem dieser die Rolle eines unterweltlichen Osiris übernommen (38f). Der Chemiker rief ferner die drei Nöthe an: Feuer oder Gift oder Strang (39), Geissel und Schwert. Wenn er hierdurch versprach, die ihm gewordene Ueberlieferung Niemandem zu verrathen, »*ausser seinem Kinde oder wahren Freunde*«, so findet sich diese Phrase fast genau so im hieroglyphischen Texte des Osirismysteriums an den Wänden des zur Römerzeit erbauten Tempels von Dendera (40). Darum heisst die Kunst im gothaer Ms. zuweilen τεχνοπαράδοτος (Variante τεχνοπ) und πατροπαράδοτος.

Zwar die Chemiker der uns vorliegenden Literatur, wie schon Pseudo-Demokritos, wollten je mehr und mehr nur eine μυστικὴ χημεία Wort haben, d. h. behaupteten, dass in den mythischen von den Altvordern überkommenen Ausdrücken stets ein technischer Sinn absichtlich verhüllt sei; und dies mit Recht. Aber dennoch, die Art dieser Mystification wäre unerklärlich, es sei denn, man hätte diese Allegorien einmal ernst genommen als eine wirkliche μυθικὴ χημεία, d. h., wie die natürlichen Metalle, so die chemischen Präparate für Erscheinungsweisen und Verkörperungen der Götter gehalten. Dies soll der Verlauf dieser Auseinandersetzung bestätigen.

Dem Aegypterthum der Chemie widerspricht auch nicht, dass der Perser Ostanes als einer ihrer Koryphäen auftritt. Sein Perserthum wird durchaus festgehalten (41), und es ist von persischen Methoden der Präparirung die Rede. Präparate heissen: »Mithrisches Geheimniss« Fol. 99r 1, »Perserknochen« 138v. Allein die Mithrasmysterien gab es überall, und Ostanes war längst in Aegypten naturalisirt. Nach einer freundlichen Mittheilung von ADOLF ERMAN wird in der letzten Ptolemäerzeit Ostanes mit dem Hermes Thoyth (Techuti) identificirt. In den Inschriften von Dendera z. B. heisst es von Bausculpturen: sie seien ebenso wie nach den Worten des Thoyth, so »nach dem, was die Schriften des Astnu sagen«, gebaut.

Bei dieser Sachlage, und da, wie wir sehen werden, das Griechische keine Hilfe gewährt, ist die Herleitung des Wortes Chemia aus dem Aegyptischen das Wahrscheinlichste. Die nächstliegende und längst vorgeschlagene Etymologie ist: chemia heisse »ägyptische Kunst«, weil chêmî auf niederägyptisch das Land Aegypten heisst. Für diese Deutung spricht anscheinend 1. der Ausdruck »*über diese ägyptischen Künste*«, mit besonderem Hinweis auf die Bücher der alten ägyptischen Könige bei Demokritos an den Arzt Leukippos, Fol. 212v; ferner: »*die heilige Kunst Aegyptens*« in Isis an Horos (42). 2. Die Verbindung des jüdischen Cham als Vater von Mestrem mit dem Namen der Kunst durch Chemes. 3. Eine ähnliche Verbindung, welche in dem Titel eines chemischen Lehrbuchs des Theophilos, Sohnes des Theogenes, liegt. Dieser beschrieb »alle Goldbergwerke der Gaubeschreibung« (ὅλα τὰ τῆς χωρογραφίας χρυσωρυχεῖα, Fol. 176v, bei Olympiodor). Nämlich die Chemie wird mit dem Lande Chemi, Aegypten, identificirt, und statt zu sagen wie, wird gesagt, wo in ihr Gold zu finden ist.

Das erhellt aus den Proben, welche Olympiodoros (ohne Theophilos zu nennen) giebt (43), Fol. 174v: »Höre nun, gottbegeisterte Vernunft, dass (die Alten) wie an Aegypter geschrieben haben, ohne aus ihrem Problem heraus zu treten, und unzählige »Goldgruben« beschrieben haben. Ja sie haben sie sogar als Heiligthümer dargestellt (ἱεράτευσαν αὐτά), und die Maasse der Gruben und Abstände gegeben, indem sie die Lage der Tempel, (d. h.) ihrer Eingänge, nach den vier Himmelsgegenden bestimmten; zuweilen den Osten dem weissen Wesen (οὐσία), den Westen dem gelben zutheilend. (Citat): »Die Goldgruben des arsenoitischen Tempels; an der östlichen Thür, d. h. am Eingange dieses Heiligthums findest du die weisse Usia. In Skithê aber und in Terenuthis (44) im Tempel der Isis, am westlichen Eingang des Tempels wirst du den »gelben Sand, bei drei Ellen, manchmal einer Elle (tiefem)

Nachgraben finden. Bei der Hälfte der drei Ellen wirst du einen schwarzen Gurt finden. Heb' ihn auf und richte ihn zu«; und anderswo einen grüngelben Gurt χλωρὰν; dies letztere sind die in das westliche libysche Gebirge gezeichneten (γεγραμμένα l? κεχαραγμένα gehauenen) Goldgruben, ganz im Geheimen gesagt. Lauf nicht vorbei. Es sind grosse Geheimnisse«. Wer den Jargon kennt, braucht des Olympiodoros Erklärung nicht, dass hier zeitlich sich folgende Erscheinungen bei den Operationen der »Schwärzung, Weissung und Gilbung« gleichsam graphisch dargestellt werden. — Es hängt hiermit die weitere häufige Allegorie zusammen, welche den Sublimationsapparat als Tempel der Metallgötter darstellt (45). Er heisst geradezu Ormanuthi (46) (Hormanuthi) in der Einleitung der Schrift Isis an Horos, die nichts weiter als eine allegorische Darstellung der Goldpräparation ist. Isis steht für Kupfer, Amnael der hohe Priester (ein Jude) ist der verwandelnde Quecksilbergeist (der sogen. ἰὸς χρυσός) an der Decke des Destillirkolbens »am ersten Firmament«.

Soviel darf hiernach zugegeben werden, dass die Chemiker den anklingenden Landesnamen Chêmî mit dem Namen der Kunst zusammenbrachten. Aber die Kunst kann schwerlich »Aegypten« heissen. Deswegen nicht, weil die griechischen Ableitungen von χημία oder χημεία, wie χιμευτής χιμεύω u. s. w., beweisen, dass das Wort, soweit Ueberlieferung zurückreicht, als ein substantivum abstractum nach Analogie entweder von μαγεία u. s. w. oder von ταριχεία, μεταλλεία aufgefasst wurde (47), d. h. eine Thätigkeit, Beschäftigung bedeutete, entweder: eines NN, oder: mit einem XX. Auch »Beschäftigung der Aegypter« konnte es nicht bedeuten, da chêmî das Land, nicht die Leute, heisst. Dazu kommt, dass dieser Name nicht von Nationalägyptern, sondern von Einwanderern, wie Juden, welche die Chemie eifrig trieben, oder Griechen gegeben sein müsste. Für die Verfasser der Petosiris- und Nechepsosschriften ist die Astrologie ebenso gut eine ägyptische Kunst. Auf der andern Seite begriffe man nicht, warum die Tradition der Chemiker, die sich auf Aegypten doch sonst so viel zu Gute thun, grade den Nationalnamen ihrer Wissenschaft so selten gebraucht hätte. Im gothaer Codex kommt er ein paarmal bei Stephanos von Alexandria vor; nur einmal bei Olympiodoros (Fol. 179r), wo dieser andeutet, dass auch Jesus τὴν κεκρυμμένην τέχνην τῆς χημείας (so) gekannt habe. Sonst sagt Olympiodor: χιμμωτική τέχνη 187v; βίβλον χιμευτικήν 171v; χιμμευτικῆς ὕλης καὶ εἴδους, χιμμευτικὸν εἶδος (= chemische Spezerei) 187v; πρώτου χιμμευτοῦ 189v; Stephanos: ἡ μυθικὴ χίμια (so) 7r; μυστικῆς χιμίας 7r. —

Nach diesen Ablehnungen sei es erlaubt, eine Vermuthung vorzutragen: χημεία kann »Beschäftigung mit einem schwarzen Präparat« — »schwarz« heisst chêmî auf ägyptisch — bedeutet haben, nämlich demjenigen, welches nach den Schilderungen der ältesten Kunstverständigen das A und das O der Verwandlungskunst war. Mit dieser Etymologie wäre Chemie, d. i. die Metallverwandlung, zugleich auf ihren principiellen Ursprung, wie alsbald soll wahrscheinlich gemacht werden, im Osirismythos zurückgeführt.

Von erheblicher Wichtigkeit für die Geschichte der Metallverwandlung wäre, bestimmt zu wissen, welche Nation zuerst das Quecksilber mit dem Planeten Mercur verbunden hat. Es giebt im Wesentlichen zwei Reihen der Planetenmetalle, denen gemeinsam ist: Sonne = Gold, Mond = Silber, Mars = Eisen, Saturn = Blei, Venus = Erz (zuweilen Orichalcum); von welchen die eine aber dem Jupiter das Electrum, d. i. silberhaltiges Gold, dem Mercur das Zinn zutheilt (48), und diese Reihe entspricht der ältesten Metallzählung. Dagegen die andere, also die jüngere und in der Chemie üblich gewesene, schreibt dem Jupiter das Zinn, dem Mercur das Quecksilber zu (49). Merkwürdig dabei ist, dass die chemischen Zeichen für Zinn: der Caduceus des Mercur, für Quecksilber

die Sichel des zunehmenden Mondes — die abnehmende gehört dem Silber an; jene ist also wohl mit Beziehung auf argentum vivum oder hydrargyros gewählt — an die ältere metallurgische Reihe angeschlossen sind. Darf man rückwärts von der Wirkung auf die Ursache schliessen, so sollte man meinen, dass Quecksilber Mercur genannt sei zuerst von denen, welche diesem Metall unter den übrigen die Mittlerrolle bei der Metempsychose der Metallkörper zuwiesen; welche den Hermes logios und psychopompos als die sich durch das All erstreckende Naturkraft wie den Quecksilbergeist als den Grundstoff der Metalle ansahn: d. h. den Aegyptern und Chemikern. Diese Bedeutung des Quecksilbers (ägyptisch *thrim*) für die Metallverwandlung steht am Anfange der Chemie. Die ältesten Chemiker sind voll davon; z. B. Pibêchios (so die richtige Aussprache) sagte (50): »alle Körper (d. h. Metalle) sind Quecksilber.« Die Zustände des Quecksilbers werden durch alle Phasen der chemischen Operation zur Verwandlung des Kupfers in Silber und Gold verfolgt. Hier spielt es eine Rolle namentlich in einer gleich zu besprechenden schwarzen Wasserauflösung, dann, dem Feuer ausgesetzt, als Quecksilbersublimat. Nun wird die Metallverwandlung stets als Färbekunst aufgefasst. Die Farbe, nicht sowohl die »äusserliche«, als vielmehr die »innerliche«, d. h. so viel als möglich alle übrigen Eigenschaften der Metallindividualität einschliessende, entscheidet für letztere. Darnach besteht die Arbeit aus drei einander folgenden Operationen: der Schwärzung, Weissung und Gilbung. Da Silber und Gold als Ziel vorschweben, werden die letzten beiden am meisten genannt. Aber die vorhergehende »Schwärzung« ist conditio sine qua non. Jene werden wesentlich durch »Brennung«, diese mittelst einer Brühe (51) aus Säften von Pflanzen, darunter manchen den Aegyptern heiligen, aus Essig u. s. w. bewirkt, der sogen. Wäsche, Zersetzung, Fäule. Z. B. dem Kupfer, als Grundlage der Bearbeitung, fügt man Blei und Quecksilbersublimat nebst jenen Feuchtigkeiten hinzu — es giebt viele Recepte. Diese Brühe, von gelindem Feuer erwärmt, bleibt lange stehen, bis man ein schwarzes Produkt, »wie Schreibertinte«, erhält, welches eine Legion Namen hat. Die Vorstellung ist, dass in diesem Compositum die Individualitäten der einzelnen Metalle in ihr Genus aufgelöst, ihre Körper entkörpert, in ihren Urstoff, in ein aus ihnen »herausgekehrtes« Naturin zurückgeführt sind. Aus diesem sollen sie demnächst durch die Entschwärzung, d. i. die Weissung oder Gilbung, je nach der Behandlung, zu neu geordneten Metallindividualitäten gebracht werden. Die durchgehende Seele dieser Körper, der jedenfalls in dem tiefschwarzen Produkt der Brühe enthaltene gemeinsame Bestandtheil aller Metalle, der verwandelnde Stoff, heisst bald, namentlich bei den Agathodämoniten (Fol. 138v), Quecksilber, bald Bleikupfer, bald Unser Blei, im Gegensatz zu dem natürlichen Blei, indem bei diesen Namen weniger an das Haben als an das Soll gedacht wird.

Was diese schwarze Tinte, wie sie auch heisst, oder dasselbe Produkt in Pulverform wirklich gewesen sein kann, mögen Chemiker entscheiden, nachdem sie die wegen der schwankenden Nomenclatur schwer zu verstehenden Recepte erwogen haben. Ueber diese Melansis-Schwärzung giebt es Aussprüche des Agathodämon Fol. 152r, des Hermes und der Maria 178v 179r; Apollon, Theophilos 165r 130r und viele andere (52). Die Sache ist durch's ganze Mittelalter bekannt: *philosophorum Mercurius et nigredo perfecta* ist identisch (53). KIRCHER, der Feind der Alchimie, giebt eine ausführliche Darstellung (54).

Von diesem »Blei« also, aus welchem nach Zosimos (Fol. 151v) die Aegypter alle Metallwesen (οὐσίαι), insonderheit Kupfer, Eisen, Zinn entstanden glaubten, dem unzerstörbaren, feuerfesten Grundstoff der Metallkörper, von diesem Schwarz,

welches im Gegensatz zu Weiss, der Farbe der Scheidung, die der Zusammenfassung ist, sagte nach Olympiodor (Fol. 178r) der Panopolit: »es stelle die Pupille des Auges und die himmlische Iris dar«. Wem fällt hierbei nicht ein, dass nach Plutarch (55) die Aegypter das Schwarze des Auges χημία nennen? wem nicht, dass der Hermês-Thoyth, Schreiber des Himmels und Quecksilberpatron zugleich, der Gott jener »Vollkommenen Schwärze«, d. h. Tinte ist, mit welcher der Urvater der Götter Chamêphis die Isis beehrte (56). Wie jenes Schwarz die »Farben« sämmtlicher Metalle, seine Iris in sich barg, so war es »die Pupille der Welt« (57) im Sonnenauge des Ra, d. h. lag im Golde versteckt, sobald dieses durch die Behandlung des Kupfers erzielt war. Den wichtigsten Vergleich aber geben »die Orakelsprüche des Apollon« bei Olympiodoros, Fol. 179r. Darnach ist »jene schwarze Sauce (ζωμός), jenes ‚Bleikupfer‘ das Grab des Osiris. Was ist das? Es ist ein mit Binden (κειρίαις) festumwickelter Leichnam (58), der nur ein nacktes Antlitz hat. Und es sagt das Orakel (ursprünglich in Jamben), den Osiris verdolmetschend: Osiris ist das eingeschnürte Grab, welches alle Glieder des Osiris birgt. Die ‚Körper‘ barg und setzt in Staunen die Natur. Denn er (Osiris) der Herrscher jeder feuchten Wesenheit ist durch des Feuers Sphären festgebannt. Er [zu lesen? es (das Feuer)] hat des ‚Bleies‘ Ganzes zusammengeschnürt«. — So Fol. 100r: Quecksilber nennen die Lehrer das Grab des Osiris, d. h. die Tödtung mittels Kochens (bei gelindem Feuer) (59).

Die Essenz des schwarzen Präparats, welches im ersten Akte der Operation in »der Fäule« erzeugt wird, und auch ἰός (Grünspan, Kupferoxyd) heisst, spielt durch die folgenden Operationen zur Gold- und Silberbereitung seine Rolle weiter. Daher sagt Stephanos Alexandrinos (60) von dem schliesslich erzeugten Golde: »Gefunden ist der Pan, der seit der Gründung Aegyptens gesucht wird«, mit unverkennbarer Anspielung auf den Freudenruf, in welchen Priester und Volk an dem Festtage der Auffindung des Osiris ausbrachen. Auch ist die Identificirung des Osiris mit Pan bekannt (61). — Auf denselben Osirismythos scheint auch der Ausdruck ταριχεία »die Einsalzung der Leichname« für jene Einweichung der Metallkörper namentlich deswegen zu gehen, weil die letztere nach dem Ausspruch des Hermês (Fol. 84r 89r 166v) zwischen dem 24. Mechir (Februar) und 24. Mesori (August) womöglich im Monat Pharmuthi vorgenommen werden sollte (62). Denn dies ist die Zeit, wo das Nilwasser am niedrigsten steht, wo die Dürre des Typhon über der Erde herrscht: wo Osiris im Hades ruht. Wie die feuchten etesischen Nordwinde vor den südlichen des Typhon mit Osiris in den Hades entweichen (63), so heisst jenes schwarze »Bleikupfer« denn auch die »etesische Wolke« oder der »etesische Stein« (64); zu der Brühe, in der er sich entwickelt, gehört Milch von der schwarzen Kuh: lag der Gott im Grabe, ward das goldne Rind, des Osiris, mit schwarzem Mantel bekleidet (65). — Zosimos nennt die von den ägyptischen Priestern chemisch behandelten Minerale καιρικὰς (κερικὰς) ψάμμους, Fol. 197v; derselbe auch Leute, welche in chemischen Operationen Glück haben: τὰς καιρικὰς εὐτυχοῦντες. Dieser Ausdruck könnte etwa von κηρίον »Wabe«, wie das Verwandlungspräparat in Wachsform heisst, stammen; aber wegen der Schreibung ist es wahrscheinlicher von καιρία, einer seltneren Orthographie für κειρία (66), abzuleiten, und die Minerale wären als bei der Präparation in Leinwandbinden, wie wirklich geschah, gehüllte Mumien gedacht. In der That, wie die Götter der Einbalsamirung Thoyth und Anubis, Vorsteher der Wissenschaft, so waren die, nicht Menschen-

leiber, sondern den Osirisleib einbalsamirenden Priester Chemiker. Man weiss schon aus Athenodoros (67), dass die Statue des Osiris aus einem Präparat gegossen ward, welches aus sämmtlichen sechs Metallen (Quecksilber wird nicht genannt) und einer Reihe von Edelsteinen gestossen und zusammengeknetet bestand; desgleichen die des Sarapis, was auch Rufinus bestätigt (68). Die ganze Masse wurde ausserdem cyanblau gefärbt, so dass die Statue schwärzlich aussah. Alles dies bestätigen nun hieroglyphische Inschriften der römischen Kaiserzeit im Tempel von Tentyra, welche eine bis in's Einzelste gehende Beschreibung von der Anfertigung der Statuette des unterirdischen Osiris geben, die nachher in eine andere des Gottes Sochar gesteckt ward. Sie zählen nicht weniger als 24 Mineralien auf, welche zerstampft und mit vielen Vegetabilien vermischt für den Guss verwendet wurden (69). Der vom typhonischen Feuer getödtete schwarze (70) Osiris, in sich alle buntfarbigen Minerale bergend, dann wieder auflebend und als junger Horos hervorbrechend: was hätten die Bereiter seines mystischen Leibes mit der Durcheinanderknetung der irdischen Stoffe anders darstellen wollen, als dass sie alle die Seele des einen dunklen Gottes durchzieht? und umgekehrt, war dies nicht praktisch die erste Verwirklichung der metallischen Metempsychose in der schwarzen Brühe aus allen möglichen mineralischen, vegetabilischen und animalischen Stoffen? Oefter hört man von Zusammenstellungen verschiedener Metalle zur Bildung von Statuen, z. B. der des Sochar (71), oder von Einschachtelungen, wie die, in welchen das hermetische Zauberbuch am Grunde des Nil liegt (72): allein erst diese Zusammenarbeitung der Osirispaste darf man als die erste chemische Operation ansehen, eine μυθικὴ χημεία, insofern sie den speculativen Zweck des mineralischen Alls in dem Einen und umgekehrt hat, und nicht wie die vielen Electuarien im Papyros-Ebers der Medicin dient. Darnach verdankt die Chemie ebenso wie die Astronomie ihren Ursprung der Theologie; weder von der Sucht nach Gold, noch von der Zauberei ist sie ausgegangen. Wie spät in's Mittelalter hinein unter Chemikern das Andenken an den Osiris-Sarapisleib erhalten, zeigt die Uebertragung seiner Bildung auf den Hermes, den Regenten des Quecksilbers und also des Verwandlungsprincips, bei den einem philosophirenden Heidenthum ergebenen Collegen in Harrân in Mesopotamien. Auf diese geht zurück, wenn dort die Statue des Mercur ein Hohlguss aus allen Metallen und Porzellan, inwendig mit Quecksilber ausgefüllt, war (73).

Noch weitere Beweise des Ursprungs der chemischen Idee im ägyptischen Priesterthum fallen in die Augen. Oftmals wird das feuchte, schwarze Präparat, wenn es bei der Sublimation aus dem unteren Gefäss durch den Cylinder in die obere Kugel steigt, wobei öfter, um die Goldfarbe zu erzielen, Schwefel hinzugesetzt wird, und es also zur Erweckung des Osiris bereit ist, das »göttliche, unberührbare (ἄθικτον) Wasser« oder auch »das gesegnete Wasser« genannt, Ausdrücke, mit welchen, wie das Gespräch der Kleopatra mit Ostanes (74) deutlich zeigt, angespielt ist auf das mystische Wasser, welches Osiris der todten Seele zu ihrer Läuterung und Erhaltung zu trinken giebt (75), und mit dem Isis den todten Horos lebendig machte (76).

Es ist dasselbe wie jenes »durchsichtige Wasser«, welches in der Parabel Isis an Horos (77) der Hohepriester, d. h. Choachyt (78) Amnaêl mit dem Abzeichen des Uräus? auf dem Kopf in dem Kruge trug; dasselbe, welches bei der Isismesse der ministrirende Priester wie eine Hostie vor den Augen der Gemeinde im Hydreion emporhub (79): eine Ceremonie, auf welche die viel berufenen Worte des Demokritos von der »Erhebung der Wolke und des Wassers«,

d. h. die Sublimation anspielen. Aus dem »göttlichen Wasser« θεῖον ὕδωρ ward nach dem griechischen Wortspiel wohl erst später »Wasser des Göttlichen oder Schwefelwasser« gemacht. Denn wie Quecksilber die weisse, so repräsentirt Schwefel die gelbe Verbindung mit demselben Grundstoff. Dieser heisst noch vom Kupfer aus Ios, d. i. doppelsinnig Grünspan (Oxyd) und Gift. Daher die Allegorie des beweglichen, wandelbaren, giftigen Quecksilbergeistes mit der Schlange, die ihren Schwanz verschlingt (δράκων οὐροβόρος) (80). Denn von der schwarzen Brühe wandert das Princip durch's weisse, gelbe u. s. w. wieder in die Schwärze. Man deutete diese Schlange, diesen ὀφιοῦχος δαίμων, Zosimos, Fol. 174 v, als die »des Agathodämon (Fol. 171 v), des guten Dämons von Aegypten« — daher die beiden Synthemata die Kronen von Ober- und Unterägypten; — und zugleich die »der Welt«, weil dieses Wort mit dieser Schlange hieroglyphisch geschrieben wurde. Sie ist der Gott Knuph, der auch Chnubis oder Kneph gesprochen wird (81), denn nur ihretwegen heisst der Alembicus (ἄμποξ so) Κνουφῖον, d. i. Knuphtempel (82).

Von dieser Verwendung der Götter zur Personificirung des metallverwandelnden Princips schritt die Analogiebildung dahin fort, für historisch gehaltene Personen, die Hohenpriester der Chemie, zu demselben Zweck zu gebrauchen; denn diese konnten ganz gemäss einer neuplatonischen Theurgie die Verkörperungen ihrer Gottheiten vorstellen. Das lag um so näher, je mehr man sich den Process im Retortentempel als Gottesdienst ausmalte. So erscheint denn jener Amnael als Vertreter des Quecksilbergeistes; so der Komarios, den Kleopatra (83) »Gott und Vater« nennt, wie es wenigstens nach der Ueberschrift des Buches »über die beiden Synthemata und die Komaris« scheint; so der »Erzpriester Neilos in den Fluthen des Neilos« (wieder die Brühe) (84); so tritt endlich Chemes, der Vater der Chemie, wenn nicht Alles trügt, in diesem Citat aus einem alten Schriftsteller auf (85): »Kämpfe Kupfer! Kämpfe Quecksilber! Vermähle das Männliche und die Weibliche; d. h. mische das rothe Kupfer ein, tauche das »Goldoxyd« unter. Welches (Goldoxyd)? d. i. die Fäule der Isis (die goldwirkende, schwarze Sauce). Sie macht Metalle und Wunder. Kämpfe Kupfer! *Chemoi* hilf!« (χεμοὶ βοήθει) . . . . . und von neuem wiederholt er die Rede: »Kämpfe Kupfer! Kämpfe Quecksilber!« Also für Quecksilber, das entscheidende Ingredienz, tritt Chemoi auf. Demnach wäre der grammatische Vocativ Χῆμι oder Χημῆ herzustellen (86). Nach der itacistischen Art aller dieser späten Handschriften ist dieser Chemes mit den anfangs Besprochenen identisch. Die Vermuthung, die sich hier leicht aufdrängt, als könne in dem Chemes etwa ein Beiname des Osiris »Schwarzer« = chêmî stecken, rathen die angeführten Analogien wie andere Erwägungen zu verwerfen.

Endlich, mit jener Grundsuppe den Mutterschooss vergleichend, liess man das chemische Princip daraus auch als Menschlein (ἀνθρωπάριον bei Zosimos) aufsteigen und zum Kupfer-, Silber-, Gold- oder auch Silbergoldmenschen (ἀσημάνθρωπος) heranwachsen (87). Ob zu diesem Homunculus der Mythos von »Horos dem [Sonnen- d. i. Gold-]Kinde«, dem Harpokrates, den ersten Anstoss gab?

Man sieht, wie viel die Deutung der χημεία als »Bereitung der Schwärze« für sich hat. Zum Schutze derselben sind noch einige Punkte hervorzuheben.

Aus der Vermischung des Chemes oder Chimes mit dem Worte chemia (oder chemeia, das ist gleichgültig) entstand wahrscheinlich die Bezeichnung χείμη bei Cedrenus (88). Mag jener Metallgrundstoff personificirt auch Chimes genannt sein, wie gezeigt worden ist: niemals, weder im gothaer Codex, noch in der syrischen, unmittelbar aus dem Griechischen, aber in arabischer Zeit gemachten Uebersetzung — dieser fehlt es überhaupt — kommt das Wort χημεία als Bezeichnung dieses oder eines andern Präparats vor. Salmasius, Reinesius, Lambecius, du Cange, in griechischen Chemikern belesenen und der Sache nachspürenden Männern wäre das auch nicht entgangen. Man sagte μέλαν (= chêmî) dafür. Das Substantiv χημεία ist den alten Schriftstellern schlechthin Name ihrer Wissenschaft ohne Appellativbedeutung, die verschollen war.

Zwar zwischen den Schreibungen χυμεια, die sich in der gothaer Handschrift nirgends findet, und χημεια oder χιμεια kann aus unseren späten Handschriften keine Entscheidung getroffen werden. Dennoch spricht die grosse Mehrzahl der Fälle, dann aber die syrische und arabische Orthographie, die sich nach viel älteren griechischen Vorlagen richtet, entschieden für i oder e. Auch muss das erwartet werden; denn jedenfalls ist der Schreibung der Chemie durch diejenige des Chemes präjudicirt.

Ableitung des Wortes aus dem Griechischen kann weder auf den bekannten Sprachgebrauch, sei es des Wortes selber, sei es seines Etymons, noch auf die Geschichte der Sache gestützt werden. Selbst GILDEMEISTER's Versuch, wonach χυμεία von χυμός (89) kommt und ein flüssiges Elixir, wie Xêrion ein pulvriges bedeute, scheitert daran, 1. dass chemia im Griechischen für ein Präparat nicht gebraucht wird. Würde es aber noch einmal in dieser Bedeutung erwiesen, so wäre diese als secundär anzusehen. Denn solche Metaphern wie »die Körper (die Metalle) sind die Kunst« kommen vor (90); 2. dass die feuchten Präparate andere Namen, wie ζωμός, ἰός u. s. w. führen; 3. dass die dazu verwandten Säfte χυλοί heissen, sowie 4. dass χυμοί (in der gothaer Handschrift vielleicht nur einmal) (91) bei den Chemikern seine gewöhnlichste Bedeutung: humores des menschlichen Körpers hat. — Höchstens käme χῦμα = χεῦμα in Betracht; d. i. rohes in Barren gegossenes Metall (92). Daraus könnte »Beschäftigung mit metallurgischen Rohprodukten (der σώματα χυτά) behufs Goldbereitung« χυμεία wie μεταλλεία bei Suidas abgeleitet werden. Aber dann sollte es eher χυματεία heissen, und man erwartete dabei χῦμα häufig gebraucht, was nicht der Fall ist u. dergl. m. —

Aus χημεία oder χημία haben die Araber mit Vorsetzung ihres Artikels al-Kîmijâ gemacht; und diese, wie GILDEMEISTER sehr schön gezeigt hat, nicht nur als Namen der Kunst, sondern auch des verwandelnden Stoffs gebraucht. In Beidem hatten sie die Syrer zu Vorgängern. Diese haben wahrscheinlich schon im sechsten Jahrhundert, bevor sie unter dem Islâm den Arabern diese Kenntnisse vermittelten, griechische Chemie getrieben, obgleich das nicht ganz sicher ist (93). Nur dass sie, nach den syrischen Lexikographen zu urtheilen, statt Chemie Khemalea oder Khemelea sagten, nämlich χαμαιλέων. Denn, sagt das Lexikon Fol. 136r, »die Körper (= Metalle) aber in der Zusammensetzung (ἐν συνθέσει) heissen χαμαιλέων« (94). Chamäleon heisst hier wieder das verwandelnde Princip oder Stoff, welcher derselbe bleibt, so oft er auch die Farben der Metalle wechselt.

Der Name χημεία oder χημία hat keine griechische, sondern eine ägyptische Etymologie. Er bedeutet schwerlich die »Beschäftigung Aegyptens«; viel wahrscheinlicher »die Bereitung der Schwärze«, nämlich des schwarzen Metallverwandlungsprincips, dessen Gedanke der Speculation über den Leib des unterirdischen Osiris entsprungen ist. Man darf Chemie oder Chimie, und sollte Alchimie schreiben: Alchymie ist falsch.

Literatur. Ohne Herausgabe der zahlreichen griechischen Handschriften über Chemie und ihrer syrischen Uebersetzungen in London und Cambridge kann ihre älteste Geschichte nicht aufgeklärt werden. Ueber die gothaer Handschrift vergl. JACOBS und UKERT, Beiträge zur älteren Literatur oder Merkwürdigkeiten der Herzogl. Bibliothek zu Gotha I, pag. 216 ff. Das älteste Denkmal, der griechische Papyros Anastasi 383, 384, herausgegeben von LEEMANNS, blieb unzugänglich. Ebenso die zweite Ausgabe von HOEFER, Histoire de la chimie, Paris, welches neue Texte aus pariser Handschriften abdruckt. Alle übrigen Nachweise s. bei KOPP, Beiträge zur Geschichte der Chemie 1869.

Professor G. HOFFMANN, Kiel.

Chinasäure,*) $C_7H_{12}O_6 + H_2O$, wahrscheinlich: Hexahydrotetraoxy-Benzoesäure, $C_6H_6H\begin{matrix}(OH)_4\\ \\ COOH\end{matrix} + H_2O$. Eine in den echten Chinarinden zu 5—8% und in der sogen. *China nova* (1), in geringen Mengen auch in den Heidelbeeren (2), den Caffeebohnen, im Wiesenheu und vermuthlich in allen denjenigen Pflanzen vorkommende Säure, aus welchen Chinon erhalten werden kann. Ist in den betr. Pflanzen meist als Kalksalz vorhanden. Wird aus den kalten, wässrigen Extrakten der Chinarinden durch Versetzen derselben mit Kalk und Eindampfen des Filtrates bis zum Syrup als Kalksalz erhalten (3), welches, umkrystallisirt, am besten durch Zerlegung mit Oxalsäure die freie Säure liefert (4). Oder man kocht Heidelbeerkraut mit Wasser und Kalk aus, entfernt aus der abgepressten Flüssigkeit Farbstoffe und Unreinigkeiten durch Bleiacetat, den Ueberschuss des letzteren durch Schwefelwasserstoff und erhält so ebenfalls beim Eindampfen das Kalksalz, mit welchem dann wie oben angegeben verfahren wird (5).

Die freie Säure bildet farblose, der Weinsäure ähnliche, monokline Säulen, vom spec. Gew. 1·637 bei 8°, ist an der Luft unveränderlich, löst sich in 2·5 Thln. kaltem Wasser, viel reichlicher in heissem, dagegen weniger in Alkohol und kaum in Aether; ihre Lösungen sind linksdrehend (6). Bei 161·6° schmilzt sie unter Verlust des Krystallwassers (7), bei 220—250° geht sie in Chinid über (s. d.) (4), über 280° liefert sie als Zersetzungsprodukte Phenol, Benzoesäure, Benzol, Salicylaldehyd und Hydrochinon (8). Viele ihrer Salze verhalten sich ähnlich, geben aber oft neben letzterem Körper auch noch Brenzcatechin (2, 5). Concentrirte Schwefelsäure führt die Säure unter Entwicklung von Kohlenoxyd in Hydrochinondisulfonsäure über (9), Bleisuperoxyd verwandelt sie langsam in Hydrochinon (7), Braunstein und Schwefelsäure rasch (10) in Chinon, Phosphorpentachlorid in das Chlorid der Metachlorbenzoesäure (11), Jodwasserstoff bei 120°, leichter noch Jodphosphor in syrupdicker Lösung in Benzoesäure (12), Salzsäure bei 150° in Hydrochinon und m-Oxybenzoesäure (13). Dagegen liefert sie Protokatechusäure, $C_7H_6O_4$, (Brenzkatechincarbonsäure) sowohl durch Einwirkung von Brom in wässriger Lösung (13), als auch durch Schmelzen mit Kalihydrat (11) oder Natronhydrat (13) und, neben Benzoesäure, durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130° (14). Beim Erwärmen von Chinasäure mit Jod und Kalilauge entsteht Jodoform (15).

Die Chinasäure, deren richtige Zusammensetzung LIEBIG (16) und WOSKRESENSKY (10) ermittelten, wurde zuerst von GRAEBE (11, 17) entgegen den Ansichten von KOLBE (18) und LIEBEN (15) auf Grund der Thatsache, dass sie bei fast allen glatt verlaufenden Reactionen in Benzolderivate übergeht, zu den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen gerechnet und wird so jetzt fast allgemein als Hexahydro-tetraoxy-Benzoesäure aufgefasst.

Die chinasauren Salze, der Formel $C_7H_{11}MeO_6$ entsprechend, sind in Wasser meist

*) 1) HLASIWETZ, Ann. 79, pag. 144. 2) ZWENGER, Ann. 115, pag. 108. 3) BAUP, Ann. 6, pag. 7. 4) HESSE, Ann. 110, pag. 334. 5) ZWENGER und SIEBERT, Ann. Suppl. 1, pag. 77. 6) HESSE, Ann. 176, pag. 124. 7) Derselbe, Ann. 114, pag. 292. 8) WÖHLER, Ann. 51, pag. 146. 9) HESSE, Ann. 110, pag. 195. 10) WOSKRESENSKY, Ann. 27, pag. 257. 11) GRAEBE, Ann. 138, pag. 197. 12) LAUTEMANN, Ann. 125, pag. 12. 13) HESSE, Ann. 200, pag. 237. 14) FITTIG und HILLEBRANDT, Ann. 193, pag. 197. 15) LIEBEN, Ann. Suppl. 7, pag. 232. 16) LIEBIG, POGG. Ann. 21, pag. 1. 17) GRAEBE, Ann. 146, pag. 66. 18) KOLBE, Lehrbuch 2, pag. 656, 19) CLEMM, Ann. 110, pag. 348. 20) HESSE, Ann. 110, pag. 194, 333. 21) MENSCHUTKIN, Ber. XV. pag. 164.

leicht, in Alkohol nicht löslich, und krystallisiren gut (19, 20). Ausserdem kennt man basische Salze des Kupfers, Bleies und Eisens. Kalium- und Ammoniumsalz sind zerfliesslich (19).

Natriumsalz, $C_7H_{11}NaO_6 + 2H_2O$, grosse, rhombische Krystalle, bei 15° in ½ Thl. Wasser löslich, bei 100° im Krystallwasser schmelzend (19).

Bariumsalz, $(C_7H_{11}O_6)_2Ba + 6H_2O$ (3, 19).

Strontiumsalz, $(C_7H_{11}O_6)_2Sr + 10$ oder $15H_2O$, in 2 Thln. Wasser von 15° löslich.

Calciumsalz, $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$, Darstellung s. unter Chinasäure. Seideglänzende, rhombische Blättchen, löslich in 6 Thln. Wasser von 15°, äusserst leicht in heissem, bei 120° verwitternd.

Magnesiumsalz, $(C_7H_{11}O_6)_2Mg + 6H_2O$, weisse Warzen.

Mangansalz, $(C_7H_{11}O_6)_2Mn$, rosenroth, in 200 Thln. Wasser löslich.

Zinksalz, $(C_7H_{11}O_6)_2Zn$, weisse Warzen oder Krusten, leicht löslich.

Nickelsalz, $(C_7H_{11}O_6)_2Ni + 5H_2O$, grün, schnell verwitternd.

Kobaltsalz, $(C_7H_{11}O_6)_2Co + 5H_2O$, roth, vorigem ähnlich.

Eisenoxydsalz, basisches, $(C_7H_{11}O_6 \cdot C_7H_{10}O_6)_2Fe_2$, entsteht durch Verdampfen von Lösungen anderer Salze mit Eisenchlorid; mikroskopische Blättchen (7).

Cadmiumsalz, $(C_7H_{11}O_6)_2Cd$, in 230 Thln. Wasser löslich.

Kupfersalz, neutrales, $(C_7H_{11}O_6)_2Cu + 5H_2O$, blassblau, in 3 Thln. Wasser löslich. Durch Lösen von Kupferoxyd in etwas überschüssiger Säure zu erhalten.

Basisches Salz, $C_7H_{10}CuO_6 + 2H_2O$, durch Erwärmen der Säure mit überschüssigem Kupferoxyd entstehend; schöne grüne Krystalle, in 1150—1200 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Bleisalz, neutrales, $(C_7H_{11}O_6)_2Pb + 2H_2O$, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Basisches Salz, $C_7H_8Pb_2O_6 + xH_2O$, aus chinasauren Salzen und Bleiessig, weiss, voluminös, wenig löslich.

Silbersalz, $C_7H_{11}AgO_6$, warzenförmige Krystalle, leicht sich schwärzend und leicht löslich.

Aethylester, $C_7H_{11}(C_2H_5)O_6$, aus dem Silbersalz und Jodäthyl (20) erhalten; gelblicher, zäher Syrup, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich; in wässriger Lösung und beim Erhitzen sich leicht zersetzend.

Aetherificationsgeschwindigkeit der Chinasäure (21).

Tetracetylester, $C_{17}H_{24}O_{10} = C_7H_7{(OCOCH_3)_4 \atop COOC_2H_5}$, aus dem Ester und Essigsäureanhydrid (14). Rhombische Blättchen, Schmp. 135°, unzersetzt sublimirend. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether.

Chinid, $C_7H_{10}O_5$, entsteht durch Erhitzen von Chinasäure auf 250° (4), ähnelt dem Laktid (s. d.). Salmiakähnliche Krystalle, regenerirt durch Alkalien die Säure. Giebt mit Essigsäureanhydrid bei 170°

Tetracetylchinid, $C_{15}H_{18}O_9 = C_7H_6O(OCOCH_3)_4$. Schmp. 124° (13).

Chinasäureanilid, $C_7H_{11}O_6 \cdot NHC_6H_5 + H_2O$, aus der Säure durch Anilin bei 180° entstehend (20); seideglänzende Nadeln, leicht in Wasser und Alkohol löslich, bei 90° verwitternd, bei 174° schmelzend.

A. HANTZSCH.

Chinolin,*) C_9H_7N. GERHARDT fand 1842, als er Chinin (1) mit Aetzkali schmolz, eine sauerstoffhaltige Base, welche er Chinoleïn nannte, und für welche

*) 1) GERHARDT, Ann. Chem. 42, pag. 310. 2) Ders., Ann. Chem. 44, pag. 279. 3) LAURENT, Ann. Chem. 62, pag. 101. 4) BROMEIS, Ann. Chem. 52, pag. 130. 5) HOFMANN, Ann. Chem. 47, pag. 37; 53, pag. 427. 6) WILLIAMS, Journ. pr. Ch. 66, pag. 334; Jahrb. f. Ch. 1860, pag. 361. 7) SPALTEHOLZ, Ber. 16, pag. 1847. 8) LIEBIG u. WÖHLER, Ann. Chem. 59, pag. 291; 61, pag. 1. 9) ADOR u. BAEYER, Ann. Chem. 155, pag. 295. 10) BAEYER, Ber. 12, pag. 1320. 11) WEINBERG, Inaug.-Diss., München 1882, pag. 9. 12) SKRAUP, Monatsh. f. Ch. 1, pag. 317; 2, pag. 141. 13) DÖBNER, Ber. 14, pag. 2812; 15, pag. 3075; 16, pag. 2464. 14) FRIEDLÄNDER, Ber. 15, pag. 2573; 16, pag. 1834. 15) KNORR, Ber. 16, pag. 2595. 16) KÖNIGS, Ber. 12, pag. 453. 17) Ders., Ber. 13, pag. 911. 18) WISCHNEGRADSKY, Ber. 13, pag. 2318. 19) GOLDSCHMIEDT u. SCHMIDT, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 17. 20) HOOGEWERFF u. v. DORP, Rec. trav. ch. 1, pag. 9. 21) CLAUS u. ISTEL, Ber. 15, pag. 824. 22) SHMITH u. DAVIS

er die Formel $C_{18}H_{22}N_2O_2$ aufstellte. Als er Cinchonin (2) und Strychnin demselben Process unterwarf, glaubte er dieselbe Base wiedergewonnen zu haben,

---

Ber. 16, pag. 243. 23) DONATH, Ber. 16, pag. 1770. 24) OECHSNER, Bull. soc. chim. 37, pag. 209. 25) SCHIFF, Ann. Chem. 131, pag. 112. 26) FRIESE, Ber. 14, pag. 2805. 27) WILLIAMS, Jahrb. f. Ch. 1858, pag. 357. 28) SKRAUP, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 141. 29) BAEYER, Ber. 14, pag. 1322. 30) SCHIFF, Ann. Chem. 131, pag. 112. 31) WILLIAMS, Jahrb. f. Ch. 1855, pag. 521. 32) HOOGEWERFF u. v. DORP, Ber. 13, pag. 1640. 33) WILLIAMS, Jahrb. f. Ch. 1856, pag. 534; LA COSTE, Ber. 15, pag. 192. 34) KÖRNER, Gaz. chim. 11, pag. 548 u. 551. 35) BABO, Jahrb. f. Ch. 1857, pag. 504. 36) CLAUS u. HIMMELMANN, Ber. 13, pag. 2045. 37) CLAUS u. TOSSE, Ber. 16, pag. 1277. 38) CLAUS u. GLYCKHERR, Ber. 16, pag. 1283. 39) BEREND, Ber. 14, pag. 1349. 40) RHOUSSOPOULOS, Ber. 16, pag. 370. 41) Ders., Ber. 16, pag. 202. 42) Ders., Ber. 16, pag. 881. 43) WÜRTZ, Bull. soc. chim. 37, pag. 194; Compt. rend. 95, pag. 263. 44) GEHRICHTEN, Ber. 15, pag. 1254. 45) PICTET, Compt. rend. 95, pag. 300. 46) BRUNK u. GRÄBE, Ber. 15, pag. 1783. 47) RHOUSSOPOULOS, Ber. 15, pag. 2006. 48) SKRAUP, Monatsh. f. Ch. 1, pag. 317. 49) HOCK, Ber. 16, pag. 885. 50) WILLIAMS, Jahrb. f. Ch. 1878, pag. 891. 51) CLAUS, Ber. 14, pag. 1940. 52) WEIDEL, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 491. 53) JAPP u. GRAHAM, Chem. Soc. 39, pag. 174. 54) WEIDEL, Monatsh. f. Chem. 2, pag. 501. 55) KÖNIGS, Ber. 12, pag. 101 u. 252; 14, pag. 99; WISCHNEGRADSKY, Ber. 12, pag. 1481. 56) WISCHNEGRADSKY, Ber. 12, pag. 1481; 13, pag. 2400. 57) HOFFMANN u. KÖNIGS, Ber. 16, pag. 727. 58) DAWAR, Jahrb. f. Ch. 1877, pag. 445; 1880, pag. 949. 59) LA COSTE, Ber. 15, pag. 559. 60) FRIEDLÄNDER u. OSTERMAIER, Ber. 15, pag. 333. 61) FRIEDLÄNDER u. WEINBERG, Ber. 15, pag. 1424. 62) LA COSTE, Ber. 15, pag. 558. 63) LUBAVIN, Ann. Chem. 155, pag. 318. 64) CLAUS u. ISTEL, Ber. 15, pag. 820. 65) LA COSTE, Ber. 14, pag. 915. 66) Ders., Ber. 15, pag. 190. 67) GRIMAUX, Compt. rend. 95, pag. 85. 68) CLAUS u. ISTEL, Ber. 15, pag. 824. 69) LA COSTE, Ber. 16, pag. 673. 70) KÖNIGS, Ber. 12, pag. 449; 14, pag. 99. 71) LA COSTE, Ber. 16, pag. 669. 72) Ders., Ber. 15, pag. 1918. 73) Ders., Ber. 15, pag. 561. 74) BEDALL u. FISCHER, Ber. 14, pag. 2573. 75) RIEMERSCHMIED, Ber. 16, pag. 725. 76) LUBAVIN, Ann. Chem. 155, pag. 318; FISCHER u. BEDALL, Ber. 15, pag. 683. 77) LA COSTE, Ber. 15, pag. 1910. 78) FISCHER, Ber. 15, pag. 1979; RIEMERSCHMIED, Ber. 16, pag. 721. 79) FISCHER u. BEDALL, Ber. 14, pag. 442, 1366. 80) BEDALL, Inaug.-Diss., München 1882. 81) BEDALL u. FISCHER, Ber. 14, pag. 1368. 82) Dies., Ber. 14, pag. 2571. 83) FISCHER, Ber. 16, pag. 714. 84) WURTZ, Compt. rend. 96, pag. 1269. 85) WEIDEL, Ann. Ch. 173, pag. 93; KÖNIGS, Studien über Alkaloide, pag. 63; LEO HOFFMANN u. KÖNIGS, Ber. 16, pag. 736. 86) SKRAUP, Monntsh. f. Ch. 3, pag. 559; RIEMERSCHMIED, Ber. 16, pag. 722. 87) RIEMERSCHMIED, Ber. 16, pag. 723. 88) SKRAUP, Monatsh. f. Ch. 3, pag. 534; WEIDEL, ibid. 2, pag. 565. 89) KOPP, Ann. Chem. 64. pag. 373; CHIOZZA, ibid. 80, pag. 117; Journ. f. Ch. 56, pag. 339; BEILSTEIN u. KÜHNER, Zeitschr. f. Ch. 1865, pag. 1; BAEYER u. JACKSON, Ber. 13, pag. 115; TIEMANN u. OPPERMANN, ibid. 13, pag. 2016; MORGAN, Ch. News 36, pag. 269. 90) FRIEDLÄNDER u. OSTERMAIER, Ber. 15, pag. 332. 91) KÖNIGS u. KÖRNER, Ber. 16, pag. 2152. 92) FRIEDLÄNDER u. OSTERMAIER, Ber. 15, pag. 336; WEINBERG, ibid. 15, pag. 2680. 93) WEINBERG, Inaug.-Diss., München 1882, pag. 43. 94) Ders., ibid., pag. 51; BAEYER u. BLÖM, Ber. 15, pag. 2148. 95) WEINBERG, Inaug.-Diss., München 1882, pag. 54. 96) BAEYER u. BLÖM, Ber. 15, pag. 2149. 97) FRIEDLÄNDER u. WEINBERG, Ber. 15, pag. 1425. 98) WEINBERG, Inaug.-Diss., München 1882, pag. 46. 99) FRIEDLÄNDER u. WEINBERG, Ber. 15, pag. 2684. 100) Dies., Ber. 15, pag. 1425. 101) SCHMIEDEBERG u. SCHULTZEN, Ann. Chem. 164, pag. 158; KRETSCHY, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 68. 102) KRETSCHY, Monatsh. f. Ch. 4, pag. 156. 103) BRIEGER, Zeitschr. f. phys. Ch. 4, pag. 89. 104) KRETSCHY, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 68. 105) FRIEDLÄNDER u. WEINBERG, Ber. 15, pag. 2681. 106) Dies., Ber. 15, pag. 2683; BAEYER u. BLÖM, Ber. 15, pag. 2151. 107) BAEYER u. BLÖM, Ber. 15, pag. 2152. 108) BAEYER u. HOMOLKA, Ber. 16, pag. 2217. 109) FRIEDLÄNDER u. OSTERMAIER, Ber. 14, pag. 1918. 110) FRIEDLÄNDER u. WEINBERG, Ber. 15, pag. 2684. 111) BAEYER u. HOMOLKA, Ber. 16, pag. 2218. 112) SKRAUP, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 153. 113) Dies., ibid. 3, pag. 381. 114) Dies., ibid. 2, pag. 158. 115) 1. DÖBNER u. v. MILLER, Ber. 14, pag. 2812; ibid. 15, pag. 3075; SKRAUP, Ber. 15, pag. 897; 2. SCHULTZ, Ber. 16, pag. 2600; 3. DREWSEN, Ber. 16,

und änderte, da die Analyse keinen Sauerstoffgehalt ergab, die Formel in $C_{18}H_{40}N_2$. LAURENT (3) war der Erste, welcher an der Hand des Analysenmaterials von GERHARDT und BROMEIS (4) die richtige Formel C_9H_7N aufstellte. HOFMANN (5) untersuchte eine von RUNGE im Anilin entdeckte Base, das Leucolin und con-

pag. 1963; 4. FISCHER u. KUZEL, Ber. 16, pag. 165; 5. FISCHER u. GÖHRING, Ber, 16, pag. 165. 116) DÖBNER u. v. MILLER, Ber. 16, pag. 2464. 117) Dies., ibid. 16, pag. 2467. 118) JACKSON, Ber. 14, pag. 889. 119) DÖBNER u. v. MILLER, Ber. 16, pag. 2468. 120) JACOBSEN u. REIMER, Ber. 16, pag. 2606; TRAUB, bid. 16, pag. 297. 121) Dies., Ber. 16, pag. 1082, 2602. 122) KNORR, Ber. 16, pag. 2595. 123) WILLIAMS, Jahresber. f. Ch. 1855, pag. 550; HOOGEWERFF u. v. DORP, Ber. 13, pag. 1639; 16, pag. 1381; Rec. trav. chim. 2, pag. 1—27; BEHR u. v. DORP, Ber. 4, pag. 753; WEIDEL, Monatsh. f. Gh. 3, pag. 75. 124) WILLIAMS, Jahresber. f. Ch. 1863, pag. 430. 125) KÖNIGS, Studien über die Alkaloide, 1880. 126) WILLIAMS, Jahresber. f. Ch. 1878, pag. 891. 127) Ders., ibid. 1856, pag. 536; 1863, pag. 431. 128) LEEDS, Ber. 16, pag. 289; WILLIAMS, Jahresber. f. Ch. 1856, pag. 537. 129) DÖBNER u. v. MILLER, Ber. 16, pag. 2469. 130) Dies., pag. 2470. 131) Dies., Ber. 16, pag. 2471. 132) BAEYER u. JACKSON, Ber. 13, pag. 121. 133) WILLIAMS, Zeitschr. f. Ch. 1867, pag. 428. 134) ZORN, Journ. f. Ch. [2] 8, pag. 303. 135) WILLIAMS, Zeitschr. f. Ch. 1867, pag. 420. 136) LA COSTE, Ber. 15, pag. 562. 137) DÖBNER u. v. MILLER, Ber. 16, pag. 1665; GRIMAUX, Compt. rend. 96, pag. 584; FRIEDLÄNDER u. GÖHRING, Ber. 16, pag. 1835. 138) Dies., Ber. 16, pag. 1836. 139) FISCHER u. RUDOLPH, Ber. 15, pag. 1503; BESTHORN u. FISCHER, ibid. 16, pag. 68. 140) Dies., Ber. 15, pag. 1500. 141) Dies., Ber. 15, pag. 1502. 142) FISCHER u. BEDALL, Ber. 15, pag. 684; SKRAUP, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 530; LA COSTE, Ber. 15, pag. 197. 143) SKRAUP, Monatsh. f. C. 2, pag. 526. 144) FISCHER u. BEDALL, Ber. 14, pag. 2574; Monatsh. f. Ch. 2, pag. 519. 145) DÖBNER u. v. MILLER, Ber. 16, pag. 2472. 146) Dies., Ber. 15, pag. 3075. 147) GRÄBE u. CARO, Ber. 13, pag. 100; RIEDEL, Ber. 16, pag. 1609. 148) WEIDEL, Ann. 173, pag. 84; Monatsh. f. Ch. 3, pag. 79; KÖNIGS, Ber. 12, pag. 97; SKRAUP, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 601; Ann. Ch. 201, pag. 301; FORST u. BÖHRINGER, Ber. 14, pag. 436. 149) WEIDEL, Monatsh. f. Ch. 3, pag. 80. 150) KÖNIGS, Ber. 12, pag. 100. 151) WEIDEL, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 29; 3, pag. 61. 152) Ders., Monatsh. f. Ch. 3, pag. 73, 66, 62. 153) WEIDEL u. COBENZL, Monatsh. f. Ch. 1, pag. 845. 154) WEIDEL, ibid., Monatsh. f. Ch. 2, pag. 565. 155) SKRAUP, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 601; 4, pag. 695; WEIDEL, ibid. 2, pag. 571. 156) Ders., Monatsh. f. Ch. 2, pag. 589; 4, pag. 695. 157) KÖNIGS, Ber. 12, pag. 99; KÖNIGS u. KÖRNER, Ber. 16, pag. 2152. 158) LIEBIG, Ann. Chem. 86, pag. 125; 108, pag. 354; KRETSCHY, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 58; SCHMIEDEBERG u. SCHULTZEN, Ann. Chem. 164, pag. 55. 159) BÖTTINGER, Ann. Chem. 191, pag. 321; Ber. 14, pag. 90; 16, pag. 2357. 160) FISCHER u. GÖHRING, Ber. 16, pag. 1837. 161) BESTHORN u. FISCHER, Ber. 16, pag. 70. 162) GRÄBE u. CARO, Ber. 13, pag. 100. 163) BERNTHSEN u. BENDER, Ber. 16, pag. 1818. 164) FRIEDLÄNDER u. GÖHRING, Ber. 16, pag. 1838. 165) SKRAUP, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 165. 166) SKRAUP u. COBENZL, Monatsh. f. Ch. 4, pag. 436. 167) SKRAUP u. VORTMANN, Monatsh. f. Ch. 3, pag. 570. 168) LA COSTE, Ber. 16, pag. 675. 169) Dies., ibid. 4, pag. 569. 170) GRÄBE u. CARO, Ann. Ch. 158, pag. 265; dies., Ber. 13, pag. 103; BRENTHSEN u. BENDER, Ber. 16, pag. 767, 1802; FISCHER, Ber. 16, pag. 1820; ders., Ber. 17, pag. 101; MEDICUS, Ber. 17, pag. 196. 171) GRÄBE, Ber. 16, pag. 2830. 172) GRÄBE u. CARO, Ann. 158, pag. 265; GRÄBE, Ber. 16, pag. 2832; BERNTHSEN u. BENDER, Ber. 16, pag. 1849, 1973. 173) GRÄBE, Ber. 16, pag. 1831. 174) BERNTHSEN u. BENDERR, Ber. 16, pag. 1808. 175) Dies., Ber. 16, pag. 1809. 176) GRÄBE, Ann. Ch. 201, pag. 344; ders., Ber. 17, pag. 170. 178) HAPP, Ber. 17, pag. 191. 179) METZGER, Ber. 17, pag. 186. 180) W. SPALTEHOLZ, Ber. 16, pag. 1847; HOOGEWERFF u. v. DORP, Ber. 17, pag. 48; dies., Ber. 16, pag. 1501. 181) WILLIAMS, Chem. News. 2, pag. 219; DINGL. pol. J. 159, pag. 321. 182) Ders., Lond. R. Soc. Proc. 12, pag. 85; Jahresber. f. Ch. 1862, pag. 361. 183) HOOGEWERFF u. v. DORP, Ber. 17, pag. 48. 184) W. SPALTEHOLZ, Ber. 15, pag. 1847. 185) HOFMANN, Jahresber. f. Ch. 1862, pag. 351, NADLER u. MERZ, Z. f. Ch. 1867, pag. 343. 186) HOFMANN, Jahresber. f. Ch. 1862, pag. 351; SCHÖNBEIN, Z. f. Ch. 1865, pag. 733. 187) RÜGHEIMER, Ber. 17, pag. 235, 736. 188) LA COSTE u. BODEWIG, Ber. 17, pag. 926.

statirte die Identität mit dem Chinolin. Diese aber wurde von WILLIAMS (6) bestritten, welcher fand, dass Cinchonin-Chinolin mit Jodamyl und Kalihydrat behandelt allein die Fähigkeit habe, einen blauen Farbstoff, das Cyanin zu bilden. Dieser Unterschied ist in der letzten Zeit vollständig hinfällig geworden, nachdem SPALTEHOLTZ (7) nachgewiesen hat, dass der Farbstoff nur dann entsteht, wenn ein Gemenge von Chinolin und Lepidin, bezw. Cinchoninchinolin in Anwendung kommt. Die tertiäre Natur der Base hat WILLIAMS zuerst erkannt. LIEBIG und WÖHLER (8) glaubten Chinolin gewonnen zu haben, als sie Trigensäure erhitzten und die alkalische Lösung des Produkts mit Wasserdampf behandelten und ebenso beim Erhitzen des Thialdins mit Kalkhydrat. Wahrscheinlich haben sie nach ADOR und BAEYER (9) Collidin unter Händen gehabt.

KÖRNER hat zuerst eine bestimmte Ansicht über die Constitution des Chinolins ausgesprochen. Nach dieser ist dasselbe, je nach der Betrachtungsweise, welche man wählt, als Abkömmling des Benzols oder des Pyridins aufzufassen. In dem Chinolin ist ein Pyridinkern mit dem Benzolkern derart verbunden, dass zwei benachbarte C-Atome gemeinsam sind. Seine Constitution entspricht einem Naphtalin, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.

```
    CH   CH                 CH₄  CHγ
HC/  \C/  \CH          H₃C/  \ /  \CHβ
 |    |    |              |    |    |
HC\  /C\  /CH          H₂C\  / \  /CHα
    C    CH                 C    N
    H                       H₁
  Naphtalin                Chinolin.
```

Diese Hypothese gewann an Wahrscheinlichkeit durch die Synthese aus Allylanilin, welche derjenigen des Naphtalins aus Phenylbutylen analog ist. Die wesentlichste Stütze wurde ihr aber zu Theil durch die Synthese, welche BAEYER (10) vom Hydrocarbostyril, dem Lactam der Orthoamidohydrozimmtsäure ausgehend ausführte:

$C_6H_4<^{CH_2-CH_2-CO}_{NH}$ (Hydrocarbostyril) $C_6H_4<^{CH=CCl-CCl}_{N}$ (Dichlorchinolin) $C_6H_4<^{CH=CH-CH}_{N}$ (Chinolin.)

Die Analogie mit dem Naphtalin kann man noch durch folgende Thatsache erweitern. Oxydirt man Chinolin unter gewissen Bedingungen, so entsteht unter Sprengung des Benzolkerns eine Pyridindicarbonsäure, welche der Phtalsäure entspricht.

In neuester Zeit ist eine Controverse über die Vertheilung der Valenzen des Stickstoffs aufgetaucht. Einige Beobachtungen, die WEINBERG (11) am Aethylhydrocarbostyril gemacht hat, und die Synthesen des Acridins werden dahin gedeutet, dass der Stickstoff mit zwei seiner Valenzen an die benachbarten C-Atome und mit der dritten an das γ-C-Atom gebunden sei, vergl. auch BERNTHSEN, Ber. 16, pag. 1808 und LADENBURG, ibid., pag. 2063.

```
      4    γ
    /  \  / | \
  3|    |   |  |β
   |    |   |  |
  2 \  / \  | /α
      1    N
```

Auf Veranlassung des Herrn Herausgebers führe ich die im Schema veranschaulichte Ortsbezeichnung ein.

Diese hat vor der SKRAUP'schen Bezeichnungsweise für die im Benzolkern

substituirten Derivate, wie z. B. Ortho-, Meta-, Para-Toluchinolin, den Vortheil, dass sie in Bezug auf die Metaderivate, deren ja zwei (2 und 4) möglich sind, jeden Irrthum ausschliesst. Es sei bemerkt, dass SKRAUP für die nach seiner Methode dargestellten und sonst bekannten Metaderivate die Stellung »4« annimmt, da sie höher schmelzen als die Paraderivate. Käme ihnen die Stellung »2« zu, so müsste nach seiner Ansicht sich ihr Schmelzpunkt innerhalb der Grenzen derjenigen der Ortho- und Paraderivate bewegen.

Die Oxydation ist ein brauchbares Mittel zu entscheiden, wie viele Substituenten im Benzolkern oder im Pyridinkern oder in beiden zugleich vorhanden sind. Im Allgemeinen wird bei der Oxydation der Benzolkern gesprengt unter Bildung einer Pyridindicarbonsäure oder deren Derivate. Es giebt Fälle, in denen es gelungen ist, den Pyridinkern aufzulösen, aber sie sind noch zu vereinzelt, um in jedem Falle das Oxydationsprodukt voraussagen zu können. Durch nascirenden Wasserstoff wird der Pyridinkern hydrirt und das Chinolin geht in eine secundäre Base über. Eigenthümlich ist das Verhalten des α-Chlorchinolins; es geht durch Erhitzen mit Wasser in α-Oxychinolin über, während das Chlor in den anderen Chlorchinolinen sehr fest gebunden ist.

Es seien hier einige Synthesen aufgeführt, die einer allgemeineren Anwendung fähig sind.

1. SKRAUP's Synthese (12). Man erhitzt Anilin oder seine Derivate mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4. In erster Phase wirkt die H_2SO_4 wasserentziehend, und es bildet sich Acroleïnanilin, das in zweiter Phase durch Nitrobenzol zu Chinolin oxydirt wird:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 - N(H_2} + \underset{\text{Acroleïn}}{O)CH - CH = CH_2} = H_2O + \underset{\text{Acroleïnanilin.}}{C_6H_5N = CH - CH = CH_2}$$

$$\underset{\text{Acroleïnanilin}}{C_6H_5\diagdown N{=}CH - CH{=}CH_2} - 2H = \underset{\text{Chinolin.}}{C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH = CH \\ \diagdown N = CN \end{matrix}}$$

2. Synthese der Chinaldine von DÖBNER und v. MILLER (13). Anilin wird mit Paraldehyd und HCl erwärmt. Hier wird wohl der Aldehyd in Aldol übergeführt:

$$C_6H_5NH_2 + 2C_2H_4O = C_9H_6CH_3N + 2H_2O + H_2.$$

3. Synthese des Chinolins (14) und seiner β-Derivate von FRIEDLÄNDER. Amidobenzaldehyd wird mit Acetaldehyd und Natronlauge gelinde erwärmt. Es entsteht Chinolin nach der Gleichung:

1. $$C_6H_4\begin{matrix}\diagup COH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHOH - CH_2 \\ \diagdown NH_2 \qquad\quad | \\ \qquad\qquad COH\end{matrix}.$$

Der folgende Process der Wasserabspaltung kann nach zwei Richtungen hin verlaufen:

2. $$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHOH - CH_2 \\ \diagdown NH_2 \qquad\quad | \\ \qquad\qquad COH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH = CH \\ \diagdown N = CH \diagup\end{matrix}$$

oder

3. $$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHOH - CH_2 \\ \diagdown NH_2 \qquad\quad | \\ \qquad\qquad COH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup \overset{H}{C} - CH \\ \quad | \qquad \| \\ \diagdown N - CH\end{matrix}.$$

Wird anstatt Acetaldehyd Aldehyd von der Formel $R - CH_2 - COH$, so entstehen β-Derivate des Chinolins, z. B. aus Phenylacetaldehyd, $C_6H_5 - CH_2 - COH$, entsteht β-Phenylchinolin.

4. Synthese von α-Derivaten von FRIEDLÄNDER. Amidobenzaldehyd wird mit Aceton oder Acetonen von der Formel $R - CO - CH_3$ und Natronlauge erwärmt. Es entsteht mit Aceton Chinaldin:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO-CH_3 \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH=CH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown N = CCH_3 \end{matrix}.$$

5. Synthese von KNORR (15). Anilin und Acetessigester werden erhitzt und die gebildete Anilacetessigsäure mit conc. H_2SO_4 übergossen. Es entsteht β-Methyl-γ-oxychinolin

$$\begin{matrix} CH_3 - C - CH_2 - COOH \\ \| \\ N - C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) = CH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown N = C - CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

6. Synthese von RÜGHEIMER (187). Malonamidsäuren, welche im Ammoniakrest durch aromatische Radikale substituirt sind, werden durch PCl_5 in gechlorte Chinoline (s. z. B. αβγ-Trichlorchinolin) übergeführt.

Chinolin, Leukolin, C_9H_7N. GERHARDT fand es bei der Destillation von Chinin, Strychnin und Cinchonin mit Kali (1) neben seinen Homologen. Wird bei dieser Operation CuO zugesetzt, so entsteht nur Chinolin (18). Man gewinnt aus dem Knochentheer und Steinkohlentheer ein Gemenge des Chinolins und seiner Homologen, die durch fractionirte Destillation schwer zu trennen sind. Im Stuppfett, einem Nebenprodukt bei der Quecksilbererzverarbeitung ist Chinolin nachgewiesen worden (19). Synthetisch ist es dargestellt worden durch Ueberleiten von Allylanilin über glühendes Bleioxyd (16), durch trockne Destillation des Acroleïnanilins (7 ♀) (17), durch Reduction von α-β-Dichlorchinolin (29), durch Erwärmen von o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd mit etwas Natronlauge (14).

Zur Darstellung (12) löst man 38 Grm. Anilin in 100 Grm. Vitriolöl und fügt 24 Grm. Nitrobenzol und 120 Grm. Glycerin hinzu, erhitzt am Kühler vorsichtig bis die ersten Blasen sich zeigen und nimmt dann sofort vom Sandbade. Man wiederholt dieses so lange, bis die Reaction ruhig verläuft. Nach mehrstündigem Sieden verdünnt man den Kolbeninhalt mit Wasser, treibt mit Wasserdampf das Nitrobenzol ab, macht alkalisch und lässt ebenfalls mit Wasserdampf das Chinolin übergehen. Zur Reinigung kann man dasselbe in das saure Sulfat oder Chromat verwandeln.

Das Chinolin ist eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende und durchdringend riechende Flüssigkeit, die an der Luft sich bräunt. Siedep. 235·65 bei 760 Millim., 237·1 bei 746·8 Millim., 240·4—241·3 bei 750·1 Millim. Spec. Gew. bei 0° C. = 1·1081, bei 20° C. = 1·0947, bei 50° C. = 1·0699, bei 15° C. = 1·084.*) Es erstarrt in einem Kältegemisch von CO_2 und Aether vollständig zu weissen Krystallen. Nach und nach nimmt es 1½ Moleküle Wasser auf. Dieses Hydrat trübt sich bei Blutwärme (20). Gegen Oxydationsmittel ist es sehr widerstandsfähig. Mit $KMnO_4$ entsteht Chinolinsäure. Mit CS_2 auf 250° C. erhitzt bleibt es unverändert, hingegen mit S auf 200° C. erhitzt entsteht ein noch unbekanntes Produkt (21). Bei erschöpfender Chlorirung entstehen Perchlorbenzol und Perchloräthan (22). Ueber die antipyretischen, antiseptischen und antizymotischen Eigenschaften hat JUL. DONATH (Ber. 14, pag. 178 u. 1769) berichtet.

Reactionen (23). KOH fällt die Lösung eines Chinolinsalzes milchig-weiss; Na_2CO_3 ebenso unter CO_2-Entwicklung; NH_3 ebenso, überschüssig zugesetzt wieder lösend; Jod-Jodkalium: rothbrauner, in HCl unlöslicher Niederschlag (Reactionsgrenze 1 : 25000). Phosphormolybdänsäure, unter Zusatz von HNO_3 bis zur stark sauren Reaction gelblich weisser Niederschlag, in NH_3 löslich (1 : 25000). Pikrinsäure: gelber, amorpher Niederschlag, in KOH

*) Reines Chinolin siedet unter einem Druck von 753·5 Millim. bei 231·5° C. Siehe SPALTEHOLTZ, Inaug.-Dissertation, Berlin 1883.

sich mit röthlich gelber Farbe lösend (1:17000). $HgCl_2$: weisser, flockiger Niederschlag, in HCl leicht, in $C_2H_4O_2$ schwieriger löslich (1:5000). Kaliumquecksilberjodid: gelblich weisser, amorpher Niederschlag, der sich auf Zusatz von HCl in bernsteingelbe Nadeln verwandelt. Charakteristisch (1:3500). K_4FeCy_6 färbt röthlich. Zusatz von Mineralsäuren erzeugt einen röthlichgelben, krystallinisch werdenden Niederschlag. Salzsaures Ferricyankalium lässt in concentrirten Lösungen schöne Kryställchen fallen. $K_2Cr_2O_7$, vorsichtig zugesetzt, zierlich dendritische Krystalle, im Ueberschuss dieselben wieder lösend.

Salze: Chlorhydrat, C_9H_7N, HCl (24), kleine, glanzlose, weisse Wärzchen; zerfliesslich. Schmp. 93—94° C. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, heissem Wasser, Aether, Benzol, etwas weniger in kaltem Wasser, wenig in kaltem Aether und Benzol. Nitrat, C_9H_7N, HNO_3 (25), krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln. Bichromat, $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, gelben Nadeln (Charakteristisch). Schmp. 164—167° C. Bei raschem Erhitzen explodirt es. Bei 10° C. in der 274·5fachen Menge Wasser löslich. Dioxalat, C_9H_7N, $H_2C_2O_4$, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Tartrat, $3C_9H_7N$, $4C_4H_6O_6$ (26), grosse, flache, anscheinend rhombische Nadeln. Schmp. 125°C. Pikrat, C_9H_7N, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (19), feine, hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmp. 203° C. Salicylat, C_9H_7N, $C_7H_6O_3$ (26), undeutlich krystallinisches Pulver von röthlich grauer Farbe.

Platinchlorürverbindung, $(C_9H_7N)_2PtCl_2$ (27); entsteht durch Kochen von Chinolin mit $PtCl_2$. Blassgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, das in Chinolin sich löst. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure, $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_2$.

Platindoppelsalz, $(C_9H_7N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (28). In der Kälte gefällt ein lichtorangegelber Niederschlag, der aus heisser werdendem HCl in glänzenden, schön orangegelben Nadeln anschiesst; in kaltem Wasser schwer löslich, weit leichter in kochendem. Schmp. 225° C. A. Baeyer fand nur 1 Mol. Krystallwasser (29). Golddoppelsalz, C_9H_7N, $HCl \cdot AuCl_3$, kanariengelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Zinkverbindung, $(C_9H_7N)_2ZnCl_2$ (30), gypsähnliche Säulen. Zinkdoppelsalz, $(C_9H_7N, HCl)_2ZnCl_2$ (30), krystallisirt prachtvoll in Nadeln und ist wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Reinigung des Chinolins empfohlen worden. Cadmiumdoppelsalz, C_9H_7N, $HClCdCl_2 + H_2O$ (31), lange Nadeln (aus Alkohol). Zinndoppelsalz, $(C_9H_7N, HCl)_2SnCl_2 + 2H_2O$ (30), lange Nadeln. Antimontrichloridverbindung, $C_9H_7N \cdot SbCl_3$ (30), krystallinischer Niederschlag. Antimondoppelsalz, C_9H_7N, $HCl \cdot SbCl_3$ (30), lange Nadeln. Wismuthdoppelsalz, $(C_9H_7N, HCl)_3BiCl_3$ (30), rhombische Prismen. Uranylchloriddoppelsalz, $(C_9H_7N, HCl)_2UO_2Cl_2$, kurze, gelbe Nadeln. Palladiumchlorürdoppelsalz, $(C_9H_7N, HCl)_2PdCl_2$, kastanienbrauner, krystallinischer Niederschlag. Cadmiumjodidverbindung, $(C_9H_7N)_2CdJ_2$ (30); Quecksilbernitratverbindung, $(C_9H_7N)_2Hg(NO_3)_2$ (30), krystallinischer Niederschlag. Silbernitratverbindung, $(C_9H_7N)_2AgNO_3$ (32), weisse Nadeln.

Natriumbisulfitverbindung, C_9H_7N, $(HSO_3Na)_2$ (?), eine in Wasser leicht lösliche, krystallisirte Verbindung. Die Lösung zerlegt sich beim Erwärmen auf 60—70° C.

Kaliumbisulfitverbindung ist der Natriumverbindung analog.

Chinolinmethyljodid, C_9H_7N, CH_3J (33), entsteht beim Vermischen von gleichen Molekülen Chinolin und Methyljodid und krystallisirt aus Alkohol in grossen, schwefelgelben Krystallen. Schmp. 72° C.

Chinolinmethylhydroxyd, $C_9H_7N(CH_3)OH$. Behandelt man das Jodmethylat in wässeriger Lösung mit Ag_2O, so erhält man eine stark alkalische Lösung dieser Base, die sich rasch roth färbt und allmählich einen gelbrothen Niederschlag absetzt. Die alkalische Lösung absorbirt rasch CO_2. Leitet man sofort CO_2 ein, so entsteht keine Färbung, und dampft im Vacuum ein, so bleibt eine braungefärbte Masse zurück, die mit HCl übergossen CO_2 entwickelt. Fügt man Bromwasser hinzu, so wird ohne Färbung 1 Mol. Br aufgenommen, wahrscheinlich nach der Gleichung: $2C_9H_7N(CH_3)OH + 2Br = C_9H_7N(CH_3)Br + C_9H_7N(CH_3)OBr + H_2O$. Die gebromte Lösung reagirt neutral. Mit Pikrinsäure entsteht ein Pikrat $C_9H_7N \cdot CH_3C_6H_2OH(NO_2)_3$, das identisch ist mit dem aus dem Jodmethylat gewonnenen und bei 164—165° C. schmilzt. Behandelt man eine wässerige Lösung des Jodmethylats mit KOH, so entsteht ein Oel, aus dem sich beim Fractioniren bei 240° C. eine Base, $C_9H_6N \cdot CH_3$, gewinnen lässt (48). Nebenbei

entsteht Dimethylanilin (34). LA COSTE (33) erhielt mit NaOH im geringen Ueberschuss eine flockige Fällung des Chinolinmethyloxyds, $[C_9H_7N(CH_3)]_2O$, die ausgewaschen und getrocknet ein gelblich weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver darstellt; dieses ist leicht in Alkohol und Aether löslich und hinterbleibt aus letzterem in krystallinischen Krusten, die sich beim Trocknen röthen. Mit Wasserdämpfen scheint es flüchtig zu sein. Mit JH entsteht $C_9H_7N \cdot CH_3J$, mit HCl und $PtCl_4$: $(C_9H_7NCH_3Cl)_2PtCl_4$ und mit Pikrinsäure: $C_9H_7NCH_3C_6H_2OH(NO_2)_3$, feine, hellgelbe Nadeln.

Chinolinäthyljodid, $C_9H_7NC_2H_5J$ (33). Grosse, blassgelbe Krystalle. Mit AgO_2 behandelt entsteht die freie Base, die sich in der Wärme karmoisinroth färbt. Dampft man eine Lösung ihres schwefelsauren Salzes ein, so geht die rothe Farbe in eine schwarze über, es verbleibt eine kupferglänzende, Indigo ähnliche Masse, die in Wasser gelöst und mit KOH versetzt einen röthlich violetten Niederschlag giebt. BABO erhielt ähnliche Produkte aus Chinolinmethyl- und -äthylsulfat (35).

Chinolinäthylbromid, $C_9H_7N \cdot C_2H_5Br + H_2O$ (37), krystallisirt aus Wasser und Alkohol in grossen, rhombischen Tafeln. Schmp. 80° C. Die entwässerte Verbindung löst sich sehr leicht in Chloroform, nicht in Aether, ein den analogen Chinolinverbindungen gemeinsames Verhalten.

Chinolinäthylchlorid, $C_9H_7NC_2H_5Cl + H_2O$ (37), entsteht aus dem Bromid durch Schütteln mit AgCl. Schöne, grosse, rhombische Tafeln. Schmp. 92·5° C.

Platindoppelsalz, $(C_9H_7N \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$, schön gelbgefärbter Niederschlag, in Wasser fast unlöslich. Schmp. 226° C.

Chinolinäthylnitrat, $C_9H_7NC_2H_5NO_3$ (37), entsteht durch Verreiben des Bromids mit $AgNO_3$ und Ausziehen mit heissem Wasser. Grosse, wasserhelle, rhombische Krystalle, die sehr hygroscopisch sind. Schmp. 89° C.

Chinolinamylbromid, $C_9H_7N \cdot C_5H_{11}Br + H_2O$ (37), entsteht aus Amylbromid und Chinolin unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr bei mässiger Wärme. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelblichen Nadeln. Schmp. 87° C., wenn entwässert, bei 140° C.

Platindoppelsalz, $(C_9H_7NC_5H_{11}Cl)_2PtCl_4$; röthlich gelber Niederschlag. Schmp. 220° C.

Chinolinisoamyljodid, $C_9H_7N \cdot C_5H_{11}J$ (33); gelbgrüne, metallglänzende Krystalle. Mit Kali gekocht entsteht ein Cyanin.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{18}NCl)_2PtCl_4$.

Chinolinbenzylchlorid, $C_9H_7N \cdot C_6H_5CH_2Cl + 3H_2O$ (36), gewinnt man durch Erhitzen von Chinolin und Benzylchlorid unter Luftabschluss bei 100° C.; es krystallisirt aus Wasser in grossen, tafelförmigen Krystallen. Schmp. 65° C. Diese verlieren an der Luft 1 Mol. H_2O und schmelzen dann bei 129—130° C. Schmp. der wasserfreien Krystalle 170° C.

Platindoppelsalz, $(C_9H_7NC_6H_5CH_2Cl)_2PtCl_4$; dunkelgelbe, in Wasser sehr schwer lösliche, kleine Kryställchen. Schmp. 142° C.

Versetzt man (37) Chinolinäthylchlorid, Chinolinamylbromid, Chinolinbenzylchlorid mit Ag_2O, NH_3 oder Alkalien, so scheiden sich die freien Aethyl-, Amyl- und Benzylbasen ab, die durch Aufnehmen in Aether vor Zersetzung geschützt werden. Diese sind in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol u. s. w. löslich. Die stark alkalischen Lösungen fällen, mit Ausnahme der Alkalien, sämmtliche Metallsalze und treiben NH_3 aus. Die Alkylchinoline ziehen nur in wässeriger Lösung CO_2 an, entlassen dieselbe sofort, sobald ihnen das Wasser entzogen wird. Die Basen sind nie wasserfrei zur Analyse erhalten worden. Was die Constitution anbetrifft, so nimmt CLAUS den N fünfwerthig an. Wird Chinolinbenzylchlorid mit $KMnO_4$ oxydirt, so entsteht 1. Formylbenzylorthoamidobenzoesäure, $C_6H_4N(C_7H_7CHO)COOH$, Schmp. 196° C. 2. Benzylamidobenzoesäure, $C_6H_4NH \cdot C_7H_7(COOH)$, Schmp. 176° C. (38), und 3. Benzoesäure.

Bromäthylchinolinbromid, $C_9H_7N(C_2H_4Br) \cdot Br$ (39), bildet sich beim Erwärmen von gleichen Molekülen Chinolin und Aethylenbromid auf 75—80° C. Krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln.

Bromäthylchinolinchlorid, $C_9H_7N(C_2H_4Br)Cl$ (39), bildet sich aus dem Bromid mit AgCl und liefert ein

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NBrCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus heisser conc. HCl).

Aethylendichinoilchlorhydrat, $C_2H_4(C_9H_6N \cdot HCl)_2$ (40), entsteht bei der Einwirkung

von 1 Mol. Aethylenbromid auf 2 Mol. Chinolin im Rohr bei 100° C. Krystallisirt aus Alkohol in leichten, weissen, kleinen, dünnen Nadeln.

Platindoppelsalz: $C_2H_4(C_9H_6NHCl)_2PtCl_4$.

Aethylendichinoilbromhydrat, $C_2H_4(C_9H_6N \cdot HBr)_2$ (40), gewinnt man wie das Chlorid bei 40° C.; dünne Nadeln.

Methylenchinoilchlorhydrat, $CH_2(C_9H_6N \cdot HCl)_2$ (40). Man schüttelt die Jodhydratverbindung mit AgCl und engt das Filtrat ein. Weisse, glänzende Tafeln, leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Aether und kaltem, absolutem Alkohol.

Methylendichinoiljodhydrat, $CH_2(C_9H_6N \cdot HJ)_2$. Darstellung wie die des Aethylenchlorids unter Verdünnung mit Alkohol bei 8tägiger Erhitzung auf 100°. Lange, schöne, gelbe Nadeln, die sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser leicht zersetzen. Schmp. 132° C.

Platindoppelsalz: $CH_2(C_9H_6NHCl)_2PtCl_4$. Prismatische Nadeln, bei langsamer Krystallisation Würfel und Octaeder.

Methantrichinoiljodhydrat, $CH(C_9H_6N \cdot J)_3$ (41). 1 Mol. Jodoform in Aether gelöst wird mit 3 Mol. Chinolin, ebenfalls in Aether gelöst, gemischt. Bald scheiden sich schöne, grosse, farblose, durchsichtige Nadeln aus, die in Aether, Ligroin, Benzol, Essigäther u. s. w. löslich sind. Schmp. 65°. Alkohol zerlegt die Verbindung in seine Componenten. In kaltem Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich; erwärmt man, so tritt Schmelzung und Zersetzung ein.

Chinolinchloralhydrat (?), $Cl_3C \cdot CH\langle{}^{O}_{NC_9H_7 \cdot H_2O}$ (42). Man vermischt ätherische Lösungen von Chloral und Chinolin; nach einigen Stunden filtrirt man von einer butterartigen Ausscheidung ab und verdunstet den Aether. Die zurückbleibenden, wawellitartigen Krystalle werden durch Suspension in Wasser von salzsaurem Chinolin getrennt und aus Benzol umkrystallisirt. Wawellitartige Nadeln oder dicke Stäbchen oder Täfelchen. In Alkohol und Wasser in der Wärme zersetzlich. Schmp. 66° C.

Platindoppelsalz, $(C_9H_7N \cdot COH \cdot CCl_3 + H_2O)_2 3PtCl_4$. Fällt aus alkoholischer Lösung als hellgelbes Pulver, das aus Wasser umkrystallisirt Chinolinplatinchlorid liefert.

Aethoxylchinolinchlorid, $C_9H_7(C_2H_4OH)Cl$ (43), wird in Prismen gewonnen bei Erhitzung von Aethylenchlorhydrin mit Chinolin auf 100° C.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}NOCl)_2PtCl_4$, ein in viel heissem Wasser lösliches, lachsgelbes Krystallpulver.

Golddoppelsalz, $C_{11}H_{12}NOClAuCl_3$; kleine, spitze, gelbe Rhomboeder, kaum löslich in siedendem Wasser.

Quecksilberverbindung, $5C_{11}H_{12}NOCl \cdot 6HgCl_2$, farblose Blättchen.

Chinolinglycocolläthylätherchorhydrat, $C_9H_7N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5Cl$ (47). Schüttelt man gleiche Moleküle Chinolin und Aethylmonochloracetat tüchtig, so scheiden sich Krystalle aus, die aus wasserfreiem Aether in sternförmiggruppirten Nadeln gewonnen werden. Ungemein löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Wasser in kleinen, dünnen, zu Bündeln und Kreuzen vereinigten Nadeln.

Chinolin-Betaïn, $C_9H_7N\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O + H_2O$. Behandelt man das Chlorhydrat der vorhergehenden Verbindung mit Ag_2O, so entsteht keine Ammoniumbase, sondern das Betaïn. Der durch Verdampfen des Filtrats von AgCl hinterbleibende Rückstand krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dicken, compacten Krystallen, die in Wasser und Alkohol löslich sind und durch Aether gefällt werden. Schmp. bei 171° C. GEHRICHTEN erhielt die salzsaure Verbindung durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Chinolin (44).

Chlorhydrat, $C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl$, schöne, dicke, glänzende Krystalle, löslich in Alkohol und Wasser.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$; orangefarbige, sternförmig gruppirte Nadeln; in Wasser ziemlich leicht löslich.

Allylchinolinjodid, $C_9H_7N \cdot C_3H_5J$. Aus Allyljodid und Chinolin.

Allylchinolinchlorid (?), $C_9H_7N \cdot C_3H_5Cl$ (45). Wird Chinolin mit Dichlorhydrin und etwas Wasser auf 100° erhitzt, so entstehen Chinolinchlorid und Allylchinolinchlorid nach der

Gleichung $2C_9H_7N + C_3H_6OCl_2 = C_9H_7NC_3H_3Cl + C_9H_7N \cdot HCl + H_2O$. Bei Gegenwart von Bleioxyd geht fast alles Chinolin in die Allylverbindung über.

Platindoppelsalz, $(C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl)_2PtCl_4$, unlöslich in Wasser.

Golddoppelsalz, $C_9H_7N \cdot C_3H_3Cl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, goldgelben Blättchen.

Resorcinchinolin, $(C_9H_7N)_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ (49), erhält man entweder durch Schmelzen von 2 Mol. Chinolin mit 1 Mol. Resorcin und Umkrystallisiren der Schmelze aus absolutem Alkohol, oder durch Lösen derselben Mengen in HCl und folgender Abscheidung mit Na_2CO_3. Silberglänzende Blättchen aus einer alkoholischen Lösung, die bis zur Trübung mit Wasser versetzt wird. Diese Verbindung besitzt einen bitteren, kratzenden Geschmack. Schmp. 102° C. Löst sich wenig in Wasser (1:400), leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Kocht man mit Wasser, so tritt Zersetzung ein.

Hydrochinonchinolin, $(C_9H_7N)_2C_6H_4(OH)_2$ (49). Im Wesentlichen der vorigen Verbindung gleich. Beide sollen sich durch hervorragende antiseptische und antipyretische Eigenschaften auszeichnen.

Dichinolin, $C_{18}H_{14}N_2$, erhält man entweder durch Kochen von Chinolin mit 10 % Natriumamalgam (50) oder durch Erhitzen von salzsaurem Chinolin mit und ohne Zusatz von Anilin oder Chinolin auf 180—200° während 6—8 Stunden (51).

Darstellung: Man dampft die nach dem zweiten Verfahren erhaltene Schmelze mit einem Ueberschuss von verdünnter HNO_3 zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und fällt mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus verd. Alkohol um.

Hellgelbe Nadeln. Schmp. 114° C. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; aus diesen Lösungsmitteln hinterbleibt es als Harz. Verdünnte Säuren lösen es unter Rothfärbung. Zersetzt sich nicht beim Abdampfen mit verd. HNO_3. Oxydirt liefert es eine Dipyridintetracarbonsäure. Die Salze sind fast alle amorph.

Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$, gelbrother, krystallinischer Niederschlag. Verkohlt bei 220° C.

α-Dichinolylin, $C_{18}H_{12}N_2$ (52). Darstellung: Man erhitzt 100 Grm. wasserfreies Chinolin mit 15 Grm. in einem lose verkorkten Kolben im Oelbade 2—3 Stunden auf 192° C. Diese Reactionstemperatur erhält sich auch längere Zeit, wenn der Kolben aus dem Oelbade genommen wird. Das harzige Produkt wird in Benzol gelöst, um das Natrium zu entfernen. Man giesst ab und schüttelt die Lösung so lange, als das Wasser sich noch braun färbt. Es scheiden sich häufig bei dieser Behandlung Krystalle aus, die mit der Benzollösung vereinigt werden; diese wird destillirt. Nachdem Benzol und Chinolin übergegangen sind, wird der Rest in einem kleineren Gefässe im H-Strome erhitzt; es geht ein dunkel rothgelb gefärbtes Oel über, das erstarrt und von den zuletzt übergehenden, flüssigbleibenden Tropfen getrennt wird. Die Krystalle werden abgepresst und in warmer conc. HCl gelöst. Nach 7—8 maligem Umkrystallisiren des salzsauren Salzes aus verd. HCl wird die Base mit NH_3 gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Glänzende, fast farblose Blättchen oder Nadeln. Unlöslich in kaltem und heissem Wasser. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Aus dieser scheiden sich messbare Krystalle des monoklinen Systemsaus: $a:b:c = 1{\cdot}37:1:1{\cdot}32$, $n = 109° 58'$. Schmp. für die krystallisirte Substanz: 175·5° C., für die sublimirte 176—177° C. Siedepunkt über 400° C. Oxydationsmittel greifen schwer an. Dampfdichte = 8·73 (ber. = 8·86).

Salze: Sulfat, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, krystallisirt aus der Auflösung der Base in verd. H_2SO_4 (1:6) in harten Krystallkörnern, färbt sich bei 100° intensiv gelb, muss deshalb bei 120° im H-Strom getrocknet werden. Wasser zerlegt es.

Chlorhydrat, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 4H_2O$, feine, lange, asbestähnliche, kaum gefärbte Nadeln. Wasser zerlegt ebenfalls.

Basisches Chlorhydrat, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot HCl$, entsteht aus vorigem durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtsconstanz.

Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2HCl)PtCl_4 + H_2O$, fällt auf Zusatz von $PtCl_4$ zur heissen, salzsauren Lösung sofort in licht röthlichgelben, mikroskopischen Nadeln, in kaltem und heissem Wasser sowie in HCl fast unlöslich.

Golddoppelsalz, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$. Man verfährt mit $AuCl_3$ wie beim Platinsalz. Kleine, lichtgelbe Nadeln.

Jodmethylat, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$ (52). Wird dargestellt durch Erhitzen gleicher Moleküle der Base und Methyljodid im Rohr auf 100°. Das Produkt wird nach Verdampfen des Jodids aus heissem Wasser umkrystallisirt. Kleine, anscheinend rhombische, stark glänzende Krystalle. Löslich in heissem Alkohol, in geringem Maasse auch in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Bräunt sich bei 200° C. und schmilzt unter Zersetzung bei 280—286° C.

Dichinolindisulfosäure, $C_{18}H_{10}(HSO_3)_2N_2$ (52).

Darstellung: 10 Grm. Base werden mit Vitriolöl und NO_3H (3:1) im Rohre 3—4 Stunden auf 170° C. erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt; die Säure scheidet sich bald in mikroscopischen Nadeln aus, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol nicht ganz rein erhalten kann.

Kaliumsalz, $C_{18}H_{10}(KSO_3)_2N_2 + 5H_2O$, wird erhalten durch genaues Neutralisiren der siedenden, wässerigen Lösung der Sulfosäure mit Na_2CO_3 in undeutlichen Krystallen, die aus einer Lösung in 50 ℔ Weingeist in kleinen, farblosen, prismatischen Nadeln gewonnen werden. In heissem Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, schwer in absolutem Alkohol.

β-Dichinolylin, $C_{18}H_{12}N_2$ (53), entsteht durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Volume Chinolin und Benzoylchlorid auf 240—250° C., ferner in sehr geringer Menge bei der Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk (54). Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, seideglänzenden, monoklinen Tafeln. Schmp. 191° C., nach Weidel 192·5° C. Sublimirt in Tafeln. In Wasser unlöslich, in Aether wenig, in siedendem Alkohol mässig, in kaltem kaum löslich, sehr leicht in $CHCl_3$ und heissem Benzol. Besitzt nur schwach basische Eigenschaften und giebt mit CH_3J keine Verbindung; Wasser schlägt die Base aus ihren Salzlösungen nieder.

Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{12}N_2 2HCl)PtCl_4$, ist ein körniger, hellgelber Niederschlag, der durch Versetzen einer Lösung des $PtCl_4$ in conc. HCl mit einer Lösung der Base in kalter conc. HCl entsteht.

Hydrochinolin, $C_{18}H_{18}N_2$ (55), kann man gewinnen durch Behandeln von Chinolin mit Zn-Staub und Essigsäure, durch Kochen mit Alkohol und Natriumamalgam, durch Behandeln mit Zn und HCl oder mit Zn-Staub und NH_3.

Darstellung: Chinolin wird mit Zn-Staub und NH_3 am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Reduction wird mit Wasserdämpfen intactes Chinolin übergetrieben. Der feste Rückstand wird mit Benzol extrahirt und mit Ligroin gefällt; das Produkt wird wiederholt in Benzol aufgenommen (Zusatz von Thierkohle) und mit Ligroin partiell behandelt.

Amorphes, gelbliches Pulver. Schmp. 161—162° C. Die schwache Base ist nicht unzersetzt flüchtig und giebt keine krystallisirbaren Salze; Wasser fällt sie theilweise aus ihren Lösungen in concentrirten Säuren. Natriumacetat bewirkt vollständige Fällung. Methyljodid wirkt bei 130—140° kaum ein. Natriumnitrit erzeugt in sauren Lösungen röthlich gelbe Fällung. Königs vermuthet, dass diese Base identisch sei mit dem Reductionsprodukt, welches Baeyer aus Dichlorchinolin und Natriumamalgam gewonnen hat.

Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$ (56).

Darstellung: Man löst 1 Thl. Chinolin in 30 Thln. starker HCl, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt allmählich 3—3½ Thle. Sn hinzu. Man verjagt die überschüssige HCl, setzt

concentrirte Alkalilauge im Ueberschuss zu und destillirt im Wasserdampfstrom Chinolin und die Tetrahydrobase über, bis $K_2Cr_2O_7$ keine dunkle Färbung mehr erzeugt. Man trennt Chinolin vom Tetrahydrochinolin durch Einleiten von HCl in ihre trockne ätherische Lösung und Umkrystallisiren der Fällung aus absolutem Alkohol.

Die freie Base ist flüssig und erstarrt, wenn rein, bei Winterkälte zu farblosen Nadeln. Siedep. 244—246° C. bei 724 Millim. Sie löst sich leichter in Wasser als Chinolin. CrO_3 oxydirt sie zu Chinolin. Nitrosoreaction. Leitet man Dämpfe der Base durch ein rothglühendes Rohr, so entsteht Indol und Chinolin. Durch Einwirkung von conc. H_2SO_4 bei 220° ist ein noch nicht genau untersuchtes Barytsalz einer Disulfosäure gewonnen worden. Bei längerem Erwärmen mit conc. HNO_3 (1:2) entsteht WEIDEL's Chinolsäure.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_{11}N \cdot HCl$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen. Schmp. 180—181°. Aus wässerigen Lösungen entstehen Tafeln.

Platindoppelsalz, $(C_9H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; röthlich gelbe Krystalle. Schmp. 200° C.

Saures Sulfat, $C_9H_{11}N \cdot H_2SO_4$; krystallisirt aus Alkohol in schönen Prismen vom Schmp. 136—137°, aus Wasser in grossen, monoklinen Tafeln.

Das Tartrat und Oxalat sind leicht löslich, das Pikrat bildet schöne, gelbe, schwer lösliche Nadeln, die beim Erwärmen unter Wasser schmelzen. Das Zinkchloriddoppelsalz bildet weisse, leicht lösliche Nadeln. Das Quecksilberchloriddoppelsalz sehr schwierig lösliche, weisse Nadeln.

Nitronitrosotetrahydrochinolin, $C_9H_9{<}^{NO_2}_{N-NO}$ (57).

Darstellung: Das Nitrosamin, welches auf Zusatz von $NaNO_2$ zur schwach sauren Lösung der Tetrahydrobase als gelbes Oel fällt, wird rasch mit HNO_3 [1 Vol. Säure (1·4), 2 Vol. H_2O] geschüttelt. Die entstehende feste Verbindung wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Schöne, gelbe Nadeln. Schmp. 137—138° C.

Tetrahydrochinolinhydrazin, $C_9H_{10}N \cdot NH_2$ (57).

Darstellung: Nitrosamin in alkoholischer Lösung wird auf dem Wasserbade mit Zn-Staub und Eisessig erwärmt. Nach Beendigung der Reaction verjagt man den Alkohol, setzt überschüssiges Alkali hinzu und extrahirt mit Aether. Conc. H_2SO_4 (1:5) fällt aus der ätherischen Lösung das Sulfat, das zersetzt wird.

Das Hydrazin krystallisirt aus Ligroin in weissen Krystallen. Schmp. 55—56° C. Es siedet gegen 255° C. unter theilweiser Zersetzung. Es reducirt Gold- und Platinsalze in der Kälte, FEHLING'sche Lösung in der Wärme.

Sulfat, $(C_9H_{10}N \cdot NH_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, und krystallisirt aus demselben in gelben, glänzenden Blättchen.

Chlorhydrat ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in conc. HCl schwerer löslich.

Tetrahydrochinolintetrazon, $C_9H_{10}N \cdot N{=}N \cdot NC_9H_{10}$ (57), wird durch Schütteln einer kalt gehaltenen ätherischen Lösung des Hydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd erhalten. Man entfernt unangegriffenes Hydrazin durch Schütteln mit verd. H_2SO_4. Zur Reinigung kocht man den Aetherrückstand mit Benzol und Thierkohle und fällt das concentrirte Filtrat mit Alkohol.

Das Tetrazon ist eine starke Base, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether, CS_2 und Benzol. Farblose Nadeln. Schmp. 160° C. Verdünnte Mineralsäuren lösen es nicht, zerlegen es aber in der Wärme in Hydrochinolin und Chinolin; dasselbe bewirkt unter Lösung und Rothfärbung Eisessig.

Methyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N \cdot CH_3$ (57).

Zur Darstellung lässt man Methyljodid vorsichtig unter guter Kühlung zur Base fliessen und erwärmt noch kurze Zeit. Nach Vertreiben von CH_3J zerlegt man das Produkt mit KOH und extrahirt mit Aether. Man trennt unangegriffene Tetrahydrobase von der Methylbase durch

Kochen mit Essigsäureanhydrid, das abdestillirt wird. Der Rückstand wird mit Natronlauge kalt behandelt, dann durch successives Ausschütteln mit Aether und verdünnter H_2SO_4 von der acetylirten Hydrobase getrennt. Aus der schwefelsauren Lösung fällt Alkali

die Methyltetrahydrobase als Oel, welches zwischen 242—244° C. bei 720 Millim. siedet. Mit $NaNO_2$ in saurer Lösung entsteht unter gelbrother Färbung eine Nitrosoverbindung, die durch Alkali als Oel sich ausscheidet, in der Wärme nicht angegriffen wird, in Aether mit grüner Farbe sich löst und mit mässig conc. HNO_3 ein festes, kaum basisches Produkt liefert, wahrscheinlich analog dem Nitrodimethylanilin.

Die einfachen Salze dieser Base sind zerfliesslich. Das saure Sulfat krystallisirt aus absolutem Alkohol in weissen, säulenförmigen Krystallen, die an der Luft zerfliessen.

Platindoppelsalz, $(C_9H_{10}N(CH_3)HCl)_2PtCl_4$. Ziegelrother, krystallinischer Niederschlag, schmilzt bei 177° C. unter Gasentwicklung.

Monomethyltetrahydrochinolinmethyljodid, $C_9H_{10}N{\cdot}CH_3{\cdot}CH_3J$ (57), hinterbleibt in der alkalischen, mit Aether behandelten Lösung bei der Darstellung obiger Base. Die Ammoniumbase wird nach E. FISCHER's Verfahren in saurer Lösung mit K_4FeCy_6 gefällt, mit $CuSO_4$ zersetzt, das Filtrat mit Baryt und CO_2 behandelt. Aus dem letzten Filtrat hinterbleibt das kohlensaure Salz der Ammoniumbase, welches in das salzsaure Salz übergeführt wird.

Chlorhydrat, $C_9H_{10}N{\cdot}CH_3HCl$; kurze, weisse Prismen (aus Alkohol).

Platindoppelsalz, $(C_9H_{10}N{\cdot}CH_3HCl)_2PtCl_4$; krystallisirt.

Aethyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N(C_2H_5)$ (56). Aus Jodäthyl und Tetrahydrochinolin entsteht das krystallinische Jodid, aus der Kali die Base frei macht. Siedep. 255° C.

Aethyltetrahydrochinolinäthyljodid, $C_9H_{10}N(C_2H_5){\cdot}C_2H_5J$. Alkalien zerlegen es nicht. Ag_2O liefert die freie, starke Base $C_9H_{10}N(C_2H_5)OH$.

Acetyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N(C_2H_3O)$ (56), entsteht durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und siedet bei 295° C. Mit $KMnO_4$ oxydirt entsteht Oxalylanthranilsäure.

Benzoyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N(C_7H_5O)$ (56), krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Tafeln. Schmp. 75° C.

Tetrahydrochinolinharnstoff, $NH_2CONC_9H_{10}$ (57). Vermischt man die wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen der salzsauren Base mit $KCNO$, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei weisser Nadeln, die aus Wasser umkrystallisirt werden. Schmp. 146·5° C. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast nicht löslich in Alkohol. Verdünnte Säuren bewirken keine Veränderung. Alkalien regeneriren die ursprüngliche Base.

Leukolinsäure bezw. Chinolinsäure, $C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2-CO-COOH}$ (?) (58).

DEWAR erhielt durch Oxydation des Chinolins mit $KMnO_4$ eine Säure, die in Nadeln krystallisirt, bei 143° schmilzt, in Wasser sehr schwer löslich ist, mit Kali erhitzt Anilin liefert. Bei ähnlicher Behandlung des Leukolins erhielt er eine Säure gleicher Zusammensetzung in Tafeln oder Nadeln. Schmp. 162° C. In kaltem Wasser wenig löslich, löslich in Alkohol und Aether. Mit Natronkalk geglüht entstehen Anilin, NH_3 und wenig Picolin. Das Kalisalz, trocken destillirt, liefert CO_2, H_2O, CO_3K_2 und Anilin. Die Kalischmelze enthält Salicylsäure. Das Silbersalz krystallisirt in feinen Nadeln. Da jetzt nachgewiesen ist, dass Chinolin und Leukolin identisch sind, so bedürfen die beschriebenen Säuren einer wiederholten Prüfung.

Monochlorchinolin, ClC_9H_6N (59), wird dargestellt aus Parachloranilin, Glycerin und Schwefelsäure u. s. w. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die sich schnell bräunt. Siedep. 256° C.

Salze: Chlorhydrat, ClC_9H_6NHCl; feine, farblose Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich. Platindoppelsalz, $(ClC_9H_6NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Jodmethylat, ClC_9H_6N,CH_3J, hellgelbe, krystallinische Krusten, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich; unlöslich in Aether. Chlormethylplatinat, $(ClC_9H_6N, CH_3Cl)_2PtCl_4$, aus dem Jodmethylat durch Behandeln mit $AgCl$ und $PtCl_4$; orangegelbe Krystalle.

Chlorchinolin $\bar{4}$, $\overset{4}{Cl}C_9H_6N$, entsteht nach der SKRAUP'schen Reaction aus m-Chloranilin, Nitrobenzol u. s. w. (188). Farblose, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit. Siedep. 264—266° C. Die Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkohol, Aether und Benzol.

Salze: Chlorhydrat, $\overset{4}{Cl}C_9H_6N \cdot HCl$. Farblose, zerfliessliche Tafeln. Wird die alkoholische Lösung des Salzes mit wasserfreiem Aether versetzt, so erscheint es in sternfömig gruppirten Nadeln.

Platindoppelsalz, $(\overset{4}{Cl}C_9H_6N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$; orangegelbe, seideglänzende Nadeln, die bei 105—106° C. wasserfrei werden.

Chromat, $(\overset{4}{Cl}C_9H_6N)_2H_2Cr_2O_7$; feine, goldgelbe Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser sind und bei 153° C. unter starker Zersetzung schmelzen.

Jodmethylat, $\overset{4}{Cl}C_9H_6N \cdot CH_3J$; lange, citronengelbe Nadeln, die sich bei 231—232° C. schmelzend zersetzen.

Nitrochlorchinolin, $NO_2ClC_9H_5N$. Nitrirt man $\bar{4}$-Chlorchinolin, so erhält man zwei isomere Nitrochlorchinoline, von denen das eine bei 185—186° C., das andere bei 120—123° C. schmilzt.

Dichlorchinolin $\bar{1}\cdot\bar{3}$, $Cl_2C_9H_5N$ (59). Aus 1:2:4-Dichloranilin, welches durch Einwirkung von Cl auf Acetanilid entsteht. Ist schwerer löslich als die folgende 1·4-Verbindung. Lange, feine, farblose Nadeln. Schmp. 103—104° C. Salze. Platindoppelsalz, $(Cl_2C_9H_5NHCl)_2PtCl_4$.

Dichlorchinolin $\bar{1}\cdot\bar{4}$, $Cl_2C_9H_5N$ (59). Aus 1:2:5-Dichloranilin, Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4; krystallisirt aus Alkohol in kurzen, concentrisch vereinigten, farblosen Nadeln, aus Aether in farblosen, langen, schmalen Tafeln. Schmp. 92—93° C.; unzersetzt flüchtig.

α-Chlorchinolin, $C_9H_6\overset{\alpha}{Cl}N$.

Darstellung: Carbostyril wird mit etwas mehr als der berechneten Menge PCl_5 und wenig $POCl_3$ einige Stunden im Oelbade auf 130—140° C. erwärmt. Das Reactionsprodukt wird in Wasser gegossen, neutralisirt und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Chlorderivat erstarrt rasch in der Vorlage und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es entsteht auch nach demselben Verfahren als Nebenprodukt aus Hydrocarbostyril.

Das α-Chlorchinolin bildet lange Nadeln, schmilzt bei 37—38° C. und siedet unzersetzt bei 266—267° C. In Wasser nahezu unlöslich, äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, Ligroin u. s. w. Die basische Natur ist sehr schwach, denn Wasser fällt die Base aus ihrer Lösung in concentrirten Mineralsäuren wieder aus. Mit Wasser auf 120° erhitzt geht es glatt in Carbostyril über. Mit JH in Eisessig wird es zu Chinolin reducirt. Bei der Reduction mit Sn und HCl entsteht Tetrahydrochinolin. Mit alkoholischem Kali erwärmt bildet sich sein Aethyläther.

Platindoppelsalz, $(C_9H_6ClN, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Aus concentrirter HCl-Lösung fällt $PtCl_4$ dasselbe in Nadeln, Wasser zersetzt es wieder.

αγ-Dichlorchinolin, $C_9H_5\overset{\alpha\gamma}{Cl_2}N$ (61).

Darstellung: γ-Chlorcarbostyril mit dem 7 fachen Gewicht PCl_5 innig verrieben und dann mit $POCl_3$ angefeuchtet, wird einige Stunden auf 135—140° C. erhitzt. Das Produkt in Eiswasser eingetragen und neutralisirt wird mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die Dichlorbase erstarrt schon im Kühler und wird schliesslich mehrfach zur Reinigung aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt.

Das αγ-Dichlorchinolin riecht schwach, in heissem Wasserdampfe stechend. Schöne Nadeln. Schmp. 67° C. Es ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

αβ-Dichlorchinolin, $C_9H_5\overset{\alpha\beta}{Cl_2}N$ (10).

Darstellung: Reines Hydrocarbostyril wird mit 6—7 Thln. PCl_5 und etwas $POCl_3$ einige Minuten im Oelbad auf 140° C. erhitzt. Es entstehen drei Produkte: αβ-Dichlorchinolin, α-Monochlorchinolin und ein hochschmelzender, in Alkalien unlöslicher, phosphorhaltiger Körper. Mit Wasserdämpfen wird ein bei 70—80° C. schmelzendes Gemisch übergetrieben, aus dem durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol

die Dichlorbase in farblosen Blättchen sich gewinnen lässt. Schmp. 104° C. Dieselbe löst sich in allen Lösungsmitteln ausser Wasser leicht auf. Man kennt ein schön krystallisirendes, jodwasserstoffsaures Salz. Mit $PtCl_4$ entsteht kein Doppelsalz. Durch Reduction mit JH entsteht Chinolin.

(?)αγ-Trichlorchinolin, $C_9H_4\overset{(?)\alpha\gamma}{Cl_3}N$ (61). Durch Erhitzen von αγ-Dichlorchinolin mit PCl_5 entsteht dieses Trichlorid, das mit Wasserdämpfen schwierig flüchtig ist, aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt und nur schwach basische Eigenschaften besitzt. Schmp. 160·5° C.

αβγ-Trichlorchinolin, $C_9H_4Cl_3N$ (187), hat Rügheimer durch Einwirkung von PCl_5 auf Malonanilidsäure erhalten. Es schmilzt bei 107·5° C. und krystallisirt aus Alkohol in Form langer, farbloser Nadeln. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem weniger löslich; leicht löslich in Benzol und Ligroin. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig.

Monobromchinolin $\bar{3}$, BrC_9H_6N (62).

Darstellung: 86 Parabromanilin werden mit den entsprechenden Mengen H_2SO_4, Glycerin und Nitrobenzol nach der Angabe von Skraup erhitzt u. s. w. Enthält das Bromanilin Dibromanilin, so setzen sich beim Ueberdestilliren des Nitrobenzols weisse Krystalle eines Dibromchinolins ab.

Das Monobromchinolin siedet bei 276—278° C.

Salze: Chlorhydrat, BrC_9H_6N, HCl, kleine Nadeln.

Platindoppelsalz, $(BrC_9H_6N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, flockig krystallinischer Niederschlag.

Monobromchinolin, $\bar{?}BrC_9H_6N$ (65).

Darstellung: Dieses entsteht neben Di- und Tribromchinolin, wenn gleiche Moleküle von salzsaurem Chinolin (in concentrirter wässeriger Lösung) und Br im geschlossenen Rohr auf 180° C. erhitzt werden. Das rothbraune, flüssige Produkt erstarrt nach einiger Zeit und wird in der Wärme mit Wasser und verdünnter HCl behandelt. Es gehen Mono-, Di- und etwas Tribromchinolin in Lösung; im Rückstande die höher gebromten Basen. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, es fallen Tribromchinolin und etwas Dibromchinolin. Man filtrirt und schüttelt aus dem Filtrat mit Aether das Dibromprodukt aus. Aus der wässerigen Lösung scheidet Natronlauge Chinolin und das Monoprodukt ab. Letzteres giebt mit Weinsäure kein Salz, hiermit ist die Trennung vom ersteren gegeben.

Das Monobromprodukt ist ein gelbliches Oel von schwachem, chinolinähnlichen Geruch. Siedep. 270° C. Nitrirt man dasselbe, so erhält man ein Nitroprodukt, das vielleicht identisch ist mit demjenigen, welches durch Nitriren des $\bar{3}$-Bromchinolins erhalten wird.

Chlorhydrat, BrC_9H_6N, HCl. Luftbeständige Säulen (aus warmer, verdünnter HCl), anscheinend monoklin. Verflüchtigt sich ohne zu schmelzen.

Platindoppelsalz, $(BrC_9H_6HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, feine, orangerothe Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind.

Jodmethylat, BrC_9H_6N, CH_3J. Das durch Erhitzen der Brombase mit Jodmethyl im Rohr auf 100° C. erhaltene Produkt wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Goldgelbe Nadeln. Mit Ag_2O oder NaOH behandelt entsteht das stark basische Hydroxyd $C_9H_6BrN(CH_3)OH$. Verdunstet man seine Lösung, so scheidet sich das Anhydrid $[C_9H_6BrN(CH_3)]_2O$ aus, welches aus absolutem

Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt, Schmp. 146—147° C., sich in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht, in Aether und kochendem Wasser sehr schwer löst. Mit heisser verd. HCl gekocht scheidet es sich unverändert wieder aus (66).

Dibromchinolin, $Br_2C_9H_5N$ 1:3? (62), wird neben $\bar{3}$-Monobromchinolin erhalten und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die unzersetzt flüchtig sind. Schmp. 100—101° C.

Salze: Platindoppelsalz, $(Br_2C_9H_5N, HCl)_2PtCl_4$, auf Zusatz von $PtCl_4$ zur alkoholischen Lösung der Base.

Dibromchinolin 1·4, $Br_2C_9H_5N$ (179), hat METZGER erhalten durch Erhitzen von Paradibromanilin mit Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4. Nach dem Verflüchtigen des Nitrobenzols mit Wasserdämpfen wird das Reactionsgemisch mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Masse wird mit HCl angesäuert und mit Kaliumbichromatlösung gekocht. Auf Zusatz von NaOH scheiden sich Flocken ab, die filtrirt, mit Wasser gewaschen, aus siedendem Alkohol das Dibromid in langen, weissen Nadeln liefern. Schmp. 127 bis 128°C. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, ebenso für sich erhitzt. Unlöslich in Wasser, Alkalien, Alkalicarbonaten, leicht löslich in Säuren, Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin u. s. w.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_5Br_2N \cdot HCl$, kleine, breite Nadeln; kaltes Wasser zersetzt es. Pikrat, lange, schöne, gelbe Nadeln. Leicht zersetzbar. Bichromat, $(C_9H_5Br_2N)_2H_2Cr_2O_7$. Mikrokrystallinisches, lebhaft orangerothes Pulver, wird durch warmes Wasser zersetzt.

Dibromchinolin, ?$Br_2C_9H_5N$ (65) (Stellung unbekannt). Darstellung beim Monobromchinolin angegeben. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es feine Nädelchen, aus verdünnter HCl oder heisser Essigsäure ziemlich grosse, glänzende Nadeln. Schmp. nicht ganz constant bei 126° C. Ohne Zersetzung flüchtig. Leichter löslich in Aether als die Triverbindung.

Platindoppelsalz, $(Br_2C_9H_5N, HCl)_2PtCl_4$, fällt aus alkoholischer mit etwas HCl versetzter Lösung der Base mit alkoholischen $PtCl_4$. Hellgelber, metallisch glänzender, in Aether unlöslicher Niederschlag. Wasser bewirkt Zersetzung.

Jodmethylat, $C_9H_5Br_2N \cdot CH_3J$ (66), krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, hochrothen Nadeln, die sich ohne zu schmelzen verflüchtigen. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. NaOH fällt aus der wässrigen Lösung das Anhydrid $[C_9H_5Br_2N(CH_3)]_2O$; feine, kleine Nadeln (aus Alkohol).

Tribromchinolin, ?$Br_3C_9H_4N$ (63).

Darstellung: Man stellt eine Uhrschale mit 3 Grm. Chinolin und ein Gefäss mit 6 Grm. Brom in einen Exsiccator. Ist das Brom verschwunden, so behandelt man das Produkt mit gewöhnlichem Alkohol, in welchem es sich mit rother Farbe bis auf einen kleinen Rückstand löst. Nach 12stündigem Stehen scheiden sich weisse Krystalle ab, die aufs Filter kommen, ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Die Tribrombase besteht aus lockeren, weissen Nadeln. Schmp. 173—175° C.; sie verdampft unter Schmelzung ohne Zersetzung. Sie ist auch gewonnen worden bei Einwirkung überschüssigen Broms auf Tetrahydrochinolin in Chloroformlösung (57). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, gut in heissem Alkohol. Conc. HCl und H_2SO_4 lösen sie mit Leichtigkeit, auf Wasserzusatz fällt sie wieder aus. Wässriges und alkoholisches Kali sind ohne Einwirkung, ebenso siedende conc. H_2SO_4.

Tetrabromchinolin, ?$C_9H_3Br_4N$ (64).

Darstellung: Man löst Chinolin in CS_2 und lässt etwa sein doppeltes Gewicht Brom,

in ziemlich viel CS_2 gelöst, zutropfen. Darauf wird eingedampft, die zähe, rothe Masse mit Aether oder CS_2 extrahirt. Die aus diesen Lösungsmitteln hinterbleibende Substanz wird entweder aus Alkohol oder CS_2 umkrystallisirt oder vorsichtig sublimirt.

Die Tetrabrombase krystallisirt aus Alkohol in farblosen, prachtvoll seidenglänzenden, zolllangen Nadeln, aus CS_2 in dicken, gelblichen Säulen. Schmp. 119° C. Sie ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und besitzt keine basischen Eigenschaften. Concentrirte Säuren lösen sie auf; Wasser lässt sie unverändert wieder ausfallen. Concentrirte wässrige oder alkoholische Kalilauge sind auch in der Siedhitze ohne Einwirkung. Im geschlossenen Rohr auf 180° C. erhitzt erleidet sie keine Veränderung.

Monobromtetrahydrochinolin, ?$C_9H_{10}BrN$ (57), wird dargestellt durch Einwirkung von 1 Molekül Br auf 1 Molekül Tetrahydrochinolin in Chloroform neben einem Bromprodukt. Nach dem Verjagen des Chloroforms zieht man durch Kochen mit verd. BrH den Monobromkörper und unangegriffene Base aus und filtrirt. Auf dem Filter bleibt das Oel der Dibrombase; aus dem Filtrat scheidet sich das Bromhydrat der Monobase aus, welche frei gemacht ein Oel darstellt, das beim Reiben krystallinisch erstarrt und in der Handwärme schmilzt.

Bromhydrat, $C_9H_{10}BrNHBr$, krystallisirt aus verd. BrH in weissen, seideglänzenden Nadeln. Schmp. 192° C.

Dibromtetrahydrochinolin, ?$Br_2C_9H_9N$ (64).

Darstellung: Man trägt Natriumamalgam in die alkoholische Lösung der Tetrabrombase im Ueberschuss ein; der Alkohol wird verdunstet und der ölartige Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel wird in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt

die Base in schönen, tafelförmigen Krystallen, die sich am Licht röthen. Schmp. 65—66° C. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser, und zeigt die Nitrosoreaction, ist also eine secundäre Aminbase.

Salze: Chlorhydrat, $Br_2C_9H_9N, HCl$, entsteht durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung. Röthlich gefärbte, sternförmig gruppirte Nädelchen. Schmp. 74—75° C.

Nitrat, $Br_2C_9H_9N, HNO_3$; röthlich gefärbte, säulenförmige Krystalle. Schmp. 189° C.

Sulfat, $(Br_2C_9H_9N)_2H_2SO_4$, scheidet sich in weissen Blättchen aus auf Zusatz von Schwefelsäurehydrat zu einer alkoholischen Lösung. Schmp. 246° C.

Oxalat, tafelförmige, farblose Krystalle, die sich schnell roth färben. Schmp. 171° C.

Platindoppelsalz, $(Br_2C_9H_9N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, hellgelber, krysallinischer Niederschlag. Auf 166° C. erhitzt tritt Zersetzung ein.

Dibromtetrahydrochinolin, $C_9H_5Br_2N$ (57), ist ein zähflüssiges Oel, das in einem Kältegemisch erstarrt. Natrium in alkoholischer Lösung wirkt bei 160° C. unter Abscheidung von NaBr ein.

Chlorhydrat, $C_9H_5Br_2N \cdot HCl$, krystallisirt aus mässig concentrirter HCl sehr schön. Schmp. 162° C. Wasser zersetzt es.

Platindoppelsalz, $(C_9H_5Br_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$; krystallinisch.

Chinolintetrabromid, $C_9H_7N \cdot Br_4$ (67). Dieses Additionsprodukt entsteht durch Zusatz von 2 Thln. Br zu 1 Thl. Chinolin, das in 2—3 Thln. Wasser gelöst ist. Es krystallisirt beim raschen Abkühlen der heissen Chloroformlösung in chromsäureähnlichen, feinen, rothen Nadeln. KOH und H_2S bilden Chinolin zurück. Geht leicht in das Dibrombromhydrat über.

Chinolindibromid, $C_9H_7N \cdot Br_2$ (67). Sein Bromhydrat löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in BrH, nicht in Chloroform. Schmp. 88° C. Zerfällt mit Wasser gekocht. KOH und H_2S regeneriren. Auf Zusatz von NH_3 in der Kälte entwickelt sich N.

Chinolinhexabromid, $C_9H_7Br_6N$ (64); bildet sich beim Erhitzen von Chinolsäure mit immer neuen Mengen Wasser und Br zuerst auf 100°, schliesslich auf 180° und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 88—90° C. Natriumamalgam reducirt es zu Chinolin.

Dijodchinolin, $C_9H_7J_2N$ (68). Dieses entsteht durch allmähliches Vermischen gleicher Moleküle Chinolin und Jod, beide in CS_2 gelöst. Es krystallisiren alsbald dunkelgrüne, prachtvolle, metallisch glänzende Nadeln aus, die in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig leicht löslich sind. Schmp. 90° C. Wirkt Jod in Dampfform auf Chinolin ein, so entsteht dieselbe Verbindung. Mit Natriumamalgam behandelt entsteht ein basisches Harz, das ein schönes, gelbes Platinsalz liefert.

Nitrochinolin $\overline{1}$, $\overset{1}{N}O_2C_9H_6N$, wird entweder aus Orthonitranilin dargestellt nach der SKRAUP'schen Methode, wie sie beim Nitrochinolin ($\overline{8}$) aus Paranitranilin angegeben ist (69), oder durch Behandeln des Chinolins, das in conc. HNO_3 gelöst ist, mit einem Gemisch von 4—5 Thln. rauchender HNO_3 und 8 Thln. schwach rauchender H_2SO_4 (8—10% SO_3) und Versetzen des mit Wasser stark verdünnten Reactionsprodukts mit Natronlauge. Die Ausscheidung wird mit Wasser gewaschen, auf porösem Material getrocknet, mit Benzol unter Zusatz von Thierkohle kochend gelöst und filtrirt. Das Filtrat wird mit Petroleumäther gefällt; die sich ausscheidenden Oeltropfen erstarren krystallinisch. Die Reinigung vervollständigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol (70). Als Nebenprodukt entsteht Chinolsäure.

Die Nitrobase bildet zolllange Spiesse, sie ist eine starke Base, die sich in verdünnten Säuren leicht löst. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Schmp. 89° C.

Platindoppelsalz, $(NO_2C_9H_6N \cdot HCl)_2PtCl_4$; aus salzsaurer, alkoholischer Lösung mit $PtCl_4$. Schöne, rothgelbe Nadeln.

Nitrochinolin $\overline{8}$, $\overset{8}{N}O_2C_9H_6N$ (71).

Darstellung: 25 Grm. p-Nitranilin oder die entsprechende Menge p-Nitracetanilid, 60 Grm. Glycerin, 50 Grm. conc. H_2SO_4 und 15 Grm. Nitrobenzol werden wie bei der Synthese des Chinolins behandelt. Nach 3—4stündigem Kochen wird mit Wasser verdünnt; nach längerem Stehen scheidet sich Harz ab, das entfernt wird. Die Lösung mit NaOH, nach und nach neutralisirt, scheidet ebenfalls Harz ab, das zu beseitigen ist; es krystallisirt alsdann das Nitroderivat in etwas dunkeln, verfilzten Nadeln massig aus. Das Harz und die Mutterlauge werden durch Ausschütteln mit warmem Benzol behandelt, um den Rest der Nitrobase zu gewinnen. Das unreine Produkt wird zuerst aus Wasser umkrystallisirt, dann in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Aus dem Filtrat fällt Wasser, bis zur Trübung desselben zugesetzt, reines Nitrochinolin aus. Dieses stellt sehr feine, farblose, seideglänzende Nadeln dar, die unzersetzt sublimiren. Schmp. 149—150° C. In kaltem Alkohol und Wasser ist es schwer löslich, bedeutend leichter in heissem; in verdünnten Säuren und Benzol löst es sich sehr leicht, in Aether und Ligroin nur wenig.

Salze: $(C_9H_6NNO_2HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heissem, etwas HCl enthaltendem Wasser in kleinen, hellgelben Nädelchen.

Jodmethylat, $C_9H_6NNO_2 \cdot CH_3J$, gewinnt man durch Digeriren einer alkoholischen Lösung der Base im geschlossenen Rohr auf 100° C.; es ist in heissem Wasser leicht, in verdünntem Alkohol etwas schwerer löslich. Glänzende, zu Büscheln vereinigte, rothgelbe Nadeln.

Nitrobromchinolin, $C_9H_5N\overset{8}{Br}\overset{(?)}{NO_2}$ (72).

Zu seiner Darstellung lässt man ein Gemisch von 2 Thln. conc. H_2SO_4 und 1 Thl. rauchender HNO_3 zu 1 Thl. der freien Brombase zufliessen unter guter Kühlung. Das Produkt giesst man in viel Wasser ein. Ein Theil der Nitrobase fällt aus, meist mit Harz verunreinigt. Der in Lösung gebliebene Antheil wird durch Neutralisiren mit Soda gewonnen und nach dem Trocknen zweimal aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die erste Fällung wird nach Behandlung mit Natronlauge ebenso gereinigt.

Die Nitrobrombase bildet gelblichweisse, lange, glänzende Nadeln. Schmelz-

punkt 133° C. Sie sublimirt unzersetzt, ist in Aether und siedendem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich. Wasser löst sie in geringer Menge. Schwache Base.

Behandelt man das durch direktes Bromiren erhaltene Bromchinolin wie hier angegeben, so erhält man ein Bromnitroprodukt, das ebenfalls bei 133° C. schmilzt.

Platindoppelsalz, $(C_9H_5NBr \cdot NO_2HCl)_2PtCl_4$; wird aus alkoholischer Lösung der Base mit $PtCl_4$ als hellgelber, krystallinischer Niederschlag gefällt. Mit Wasser zerfällt es. Aus viel heisser, verdünnter HCl können kurze, orangegelbe Prismen erhalten werden.

Dinitrochinolin 1:3, $\overset{1:3}{(NO_2)_2}C_9H_5N$ (73). Aus 1·2·4-Dinitranilin nach der SKRAUP'schen Methode. Der nach dem Abtreiben des Nitrobenzols verbleibende Rückstand wird mit viel Wasser versetzt, wodurch ein braunschwarzer Niederschlag entsteht. Dieser wird unter Zusatz von Thierkohle aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und liefert die Dinitrobase in langen, feinen, glänzenden, braunen Nadeln, die beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen. Schmp. 149 bis 150° C.

Amidochinolin $\bar{1}$, $\overset{1}{NH_2}C_9H_6N$ (74), wird dargestellt durch Schmelzen von Oxychinolin $\bar{1}$ mit Chlorzinkammoniak auf 180° C. während 2 Stunden. Man löst die Schmelze in HCl, übersättigt mit Natronlauge und behandelt mit Wasserdämpfen, mit welchen die Amidobase als schnell erstarrendes Oel übergeht. Diese wird aus Ligroin in prächtigen, schmalen Blättchen erhalten. Schmp. 66—67° C. Sie löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet mit ihnen gelbgefärbte Salze. Das Sulfat bildet mit $K_2Cr_2O_7$ einen blutrothen Farbstoff. Dasselbe Amidochinolin erhielt KÖNIGS aus Nitrochinolin, welches er durch direktes Nitriren erhalten hatte.

Amidochinolin $\bar{4}$, $\overset{4}{NH_2}C_9H_6N$ (75). Zu seiner Darstellung muss 1 Th. Oxychinolin 4 mit 3 Thln. Chlorzinkammoniak auf 300° erhitzt werden. Die Schmelze wird in verd. HCl gelöst, mit NaOH übersättigt und mit Aether extrahirt. Aus der stark gelben, grünlichblau fluorescirenden Aetherlösung hinterbleiben beim Verdunsten gelbliche Nadeln der Amidobase, die mit Aether und Thierkohle gekocht in gelblich gefärbten Blättchen auskrystallisiren. Schmp. 109—110° C. Sublimirt rasch erhitzt unzersetzt. Die Base ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich; Alkohol, Aether, Holzgeist sind gute Lösungsmittel, in der Wärme auch Benzol. Ligroin löst nicht. Das Pikrat bildet lange, rothe Nadeln. Die Diazosalze des Amidochinolins geben mit Phenolen und tertiären Basen intensive Azofarbstoffe, mit β-Naphtolnatrium einen rothen, mit Dimethylanilin einen gelbbraunen Farbstoff.

Amidochinolin $\bar{3}$, $\overset{\bar{3}}{NH_2}C_9H_6N$. Darstellung (71): Die berechnete Menge Sn wird in eine frisch bereitete, salzsaure Lösung der 3-Nitrobase eingetragen; ist dasselbe gelöst, so erhitzt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Die dunkelgelbe Lösung wird vorsichtig eingeengt, bis sich ein schwarzgrüner Niederschlag ausscheidet; nach dessen Entfernung setzt sich das Sn-Doppelsalz ab. Dieses wird in heissem Wasser gelöst und durch H_2S entzinnt. Das Filtrat vom SnS wird zur Vertreibung der HCl zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in wenig heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Es entsteht eine Trübung und es scheidet sich die

Amidobase in Form von Oeltröpfchen, die krystallinisch erstarren, aus. Bei überschüssigem Ammoniak lösen sich dieselben wieder und erscheinen beim Verdunsten als kleine, farblose Blättchen oder kurze, flache Nadeln, die man aus Ligroin umkrystallisirt. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle halten

$2H_2O$. Schmp. der wasserfreien Krystalle 114° C. In Alkohol und Aether leicht löslich; sublimirt unzersetzt.

Salze: Chlorhydrat, $(C_9H_6NNH_2HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, gelber, krystallinischer Niederschlag.

Pikrat, $C_9H_6NNH_2 + 2C_6H_2OH(NO_2)_3$, fällt auf Zusatz wässeriger Pikrinsäurelösung zur warmen, verdünnten, salzsauren Lösung in wolligen Nadeln.

Dimethylamidochinolin 3, $C_9H_6NN(CH_3)_2$ (71). Darstellung: Aus Dimethyl, p-Phenylendiamin, Glycerin u. s. w. in demselben Verhältnisse, welches bei der Darstellung des Nitrochinolins in Anwendung kommt. Das vom Nitrobenzol befreite Reactionsprodukt wird mit NaOH übersättigt und mit Aether extrahirt. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird im H-Strome destillirt; bei etwa 335° C. geht das bald erstarrende Oel der Dimethylbase über, die sich an der Luft rasch dunkel färbt; sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln stets als Oel ab. Schmp. 54—56° C. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren sind von intensiv gelbrother Farbe.

Salze: Das Pt-Doppelsalz ist nicht darstellbar.

Pikrat, $C_9H_6NN(CH_3)_2C_6H_2OH(NO_2)_3$. Der durch Zusatz wässeriger Pikrinsäure zu einer Salzlösung entstehende, schwierig lösliche Niederschlag wird mit Eisessig und Thierkohle längere Zeit gekocht. Die ausfallenden Nädelchen werden aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt; rothgelbe Nädelchen. Schmp. 215° C.

Jodmethylat, $C_9H_6NN(CH_3)_2CH_3J$. Glänzende, hochrothe Nadeln.

Platindoppelsalz, $[C_9H_6NN(CH_3)_2CH_3Cl]_2PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Amidobromchinolin, $C_9H_5N\overset{3}{Br}\cdot\overset{(?)}{NH_2} + H_2O$ (72). Zu seiner Gewinnung fügt man eine säurehaltige Lösung von $SnCl_2$ in geringem Ueberschuss zur erwärmten alkoholischen Lösung des Nitrobromchinolins. Das in gelbrothen Krystallen sich ausscheidende Zinndoppelsalz wird in Wasser gelöst und bis zur Lösung des Zinnniederschlages mit verd. Natronlauge versetzt. Die ungelösten gelben Flocken der Amidobase werden aus Wasser umkrystallisirt. Dieselbe krystallisirt in farblosen, langen, sehr dünnen, biegsamen Nadeln, die über H_2SO_4 ihr Krystallwasser verlieren. Die wasserfreie Substanz krystallisirt aus Aether in ziemlich grossen, gelblichen, anscheinend monoklinen Prismen. Schmp. 164°. Die wässerige Lösung der Base reagirt nicht alkalisch. In Alkohol ist sie leicht löslich. Sie verbindet sich mit 1 Mol. einbasischer Säuren zu intensiv gelbroth gefärbten Salzen.

Nitrat, $C_9H_5NBr\cdot NH_2\cdot HNO_3$; glänzende, goldgefärbte Nadeln, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verpuffen.

Chlorhydrat, $C_9H_5NBr\cdot NH_2\cdot HCl$; rothe, durchsichtige, sehr leicht lösliche Prismen.

Platindoppelsalz, $(C_9H_5N\cdot Br\cdot NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$; orangegelbe, mikroscopische Nädelchen, die nicht ohne Reduction in heissem Wasser sich lösen.

Acetamidobromchinolin, $C_9H_5N\overset{3}{Br}\overset{(?)}{NH}(COCH_3)$ (72), wird erhalten durch Erhitzen der Amidobase mit Essigsäureanhydrid unter Druck bei 140—150° C. Das Produkt wird zuerst durch Erwärmen mit etwas Wasser vom Anhydrid und der Amidobase getrennt. Das hinterbleibende, erstarrende Oel wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus grossen Mengen siedenden Wassers umkrystallisirt. Farblose, dünne, glänzende Blättchen. Schmp. 105° C. Mit verd. HCl erwärmt entsteht das rothe Chlorhydrat des Amidobromchinolins.

Chinolinsulfosäure I, $H\overset{1}{S}O_3C_9H_6N$ (76). Man erhitzt Chinolin mit der 7fachen Menge rauchender H_2SO_4 5 Stunden lang im Oelbade. Man giesst die Masse in die 3—4fache Menge Wasser; es scheidet sich die Sulfosäure bald ab (110—120 ∯ des angewandten Chinolins). In Lösung bleibt β-Sulfosäure. Man reinigt die α-Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser. Grosse Krystalle. Mit Natron geschmolzen entsteht das entsprechende Phenol. Mit Wasser und Brom auf 100° erhitzt bilden sich H_2SO_4, Tri- und Tetrabromchinolin.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_6NSO_3)_2$, ist ein amorphes, schwierig lösliches Salz.

Chinolinsulfosäure $\overline{4}$, $H\overset{4}{S}O_3C_9H_6N$ (78), wird erhalten, wenn man Chinolin mit der vierfachen Menge Nordhäuser H_2SO_4 bis auf 200—270° erhitzt. Die Ausbeute hängt vom Anhydridgehalt der H_2SO_4 ab. Man verfährt, wie bei der α-Säure angegeben.

Die von der ausgeschiedenen α-Säure filtrirte Lösung wird mit $CaCO_3$ gesättigt. Der α-sulfosaure Kalk ist viel schwerer löslich als der β-sulfosaure und scheidet sich zuerst aus. Hierdurch ist eine Trennung ermöglicht. Die freie β-Sulfosäure krystallisirt bei langsamem Verdunsten in grossen, monoklinen Krystallen.

Chinolinsulfosäure $\overline{3}$, $(H\overset{3}{S}O_3)C_9H_6N + 1\frac{1}{2}H_2O$, hat HAPP durch Erhitzen von Sulfanilsäure mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 gewonnen nach der SKRAUP'schen Methode (178). Nach dem Abtreiben des Nitrobenzols wird die Flüssigkeit mit $BaCO_3$ gesättigt. Nach der Trennung des in Wasser löslichen chinolinsulfosauren Baryts vom $BaSO_4$ dampft man ein und macht mit H_2SO_4 die Sulfosäure frei.

Farblose, stark lichtbrechende, glänzende, harte, luftbeständige Nadeln, die bei 260° C. noch nicht schmelzen. Schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol.

Salze: Bariumsalz, $[C_9H_6(SO_3)N]_2Ba$, krystallinische Blättchen; Kaliumsalz, $C_9H_6(SO_3)NK$, glänzende Tafeln; Natriumsalz, $C_9H_9(SO_3)NNa$, spiessige Krystalle; Silbersalz, $C_9H_6(SO_3)NAg$, feine, weisse Nadeln, durch Sättigen mit Ag_2CO_3; $2[C_9H_6(SO_3)NAg]\cdot C_9H(SHO_3)N$, saures Silbersalz. Nadeln, durch Versetzen des Ammoniumsalzes mit $AgNO_3$.

α-Bromchinolinsulfosäure, $\overset{3}{Br}(H\overset{(?)}{S}O_3)C_9H_5N$ (77).

Darstellung: Man lässt Chinolin zu der fünffachen Menge erwärmter Pyroschwefelsäure fliessen und erhitzt darauf noch kurze Zeit auf 130—150° C. Man giesst das erkaltete Produkt in viel Wasser. Es scheiden sich sofort Krystalle von zwei isomeren Bromsulfosäuren aus, die sich innerhalb 24 Stunden noch vermehren. Die in Lösung bleibenden Säuren werden durch Ueberführen in das Calciumsalz gewonnen. Man trennt sie durch ihre Kaliumsalze. Das Kaliumsalz der α-Bromsulfosäure ist in Wasser schwerer löslich als das der β-Bromsulfosäure und krystallisirt zuerst aus.

Die α-Bromsulfosäure krystallisirt aus Wasser in kurzen, glänzenden Nädelchen, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. 1 Thl. löst sich in 1255 Thln. Wasser von 22° C. und 115 Thln. von 100° C.

Reactionen: Mit einer neutralen Ammonsalzlösung ausgeführt.

$BaCl_2$ fällt einen flockig-krystallinischen, in siedendem Wasser wenig löslichen Niederschlag. $CaCl_2$ erzeugt keinen Niederschlag. Beim Verdunsten hinterbleibt das Calciumsalz in feinen Nadeln. $MgSO_4$, keine Fällung, nach einiger Zeit krystallisirt das Mg-Salz in grossen, dünnen Blättern oder durchsichtigen, gestreiften Prismen aus. $ZnSO_4$, krystallinischer Niederschlag, der sich in heissem Wasser schwierig löst und in kurzen Nadeln auskrystallisirt. $MnCl_2$, kleine, hellgelb gefärbte Nadeln. $FeSO_4$, krystallinisch gelber Niederschlag. Fe_2Cl_6, krystallinisch gelbbrauner Niederschlag. $NiSO_4$, krystallinisch grüner Niederschlag. $CoSO_4$, krystallinisch rother Niederschlag. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, flockiger, in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag, krystallisirt in warzenförmigen Aggregaten. $HgCl_2$, keine Fällung, später Ausscheidung in krystallinischen Krusten. $CuSO_4$, grünweisser, pulverig krystallinischer, in heissem Wasser kaum löslicher Niederschlag. $AgNO_3$, lichtbeständiger, weisser Niederschlag, schwer löslich in heissem Wasser; krystallisirt in kurzen Nadeln.

Salze: Kaliumsalz, $C_9H_5NBrSO_3K$. Kurze, derbe, gestreifte Prismen, die in Nadeln zerfallen. 1 Thl. löst sich in 73 Thln. Wasser von 17° C. und in 14·6 Thln. siedenden Wassers.

Ammoniumsalz, $C_9H_5NBrSO_3H\cdot NH_3$; feine, verfilzte Nadeln.

Bariumsalz, $(C_9H_5NBrSO_3)_2Ba$; krystallinischer Niederschlag, in heissem Wasser kaum löslich.

Magnesiumsalz, $(C_9H_5N\cdot Br\cdot SO_3)_2Mg + 10H_2O$; farblose, an der Luft verwitternde Krystallblättchen.

Zinksalz, $(C_9H_5NBrSO_3)_2Zn + 4H_2O$; dünne, glänzende, farblose Blättchen.

Mangansalz, $(C_9H_5NBrSO_3)_2Mn + 4H_2O$; hell grünlichgelb gefärbte Nadeln.

Silbersalz, $C_9H_5NBrSO_3Ag$, krystallisirt aus viel siedendem Wasser in glänzenden Nadeln.

β-Bromchinolinsulfosäure, $\overset{3}{Br}(H\overset{(?)}{S}O_3)C_9H_5N + H_2O$ (77).

Ihre Darstellung ist bei der α-Säure angegeben. Sie verliert das Krystallwasser bei 150—160° C. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem bedeutend leichter löslich. 1 Thl. Säure löst sich in 646 Thln. Wasser von 22° C. und 36·3 Thln. von 100° C.

Ihre Salze sind leichter löslich und krystallisirbar als die der α-Säure.

Salze: Kaliumsalz, $C_9H_5NBrSO_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$; ziemlich grosse, farblose, durchsichtige Tafeln.

Bariumsalz, $(C_9H_5NBrSO_3)_2Ba + 2H_2O$; Nadeln, die zu halbkugeligen Aggregaten vereinigt und in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Magnesiumsalz, $(C_9H_5NBrSO_3)_2Mg + 9H_2O$; kleine, farblose Nadeln.

Zinksalz, $(C_9H_5NBrSO_3)_2Zn + 9H_2O$; grosse, durchsichtige, zuweilen gestreifte, sechsseitige Tafeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

Mangansalz, $(C_9H_5NBrSO_3)_2Mn + 6H_2O$; in heissem Wasser leicht lösliche Tafeln. Das Krystallwasser entweicht erst bei 170—180° C.

Silbersalz, $C_9H_5NBrSO_3Ag$; farblose, glänzende Nadeln.

Oxychinolin I, Weidel's α-Chinophenol, $\overset{1}{O}HC_9H_6N$ (79), entsteht bei der Destillation (153) der α-Oxychinolinsäure, ferner aus o-Amidophenol, o-Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure und bei folgender Darstellung: Man schmilzt 60 Grm. feingepulverte Chinolinsulfosäure, die portionenweise zugegeben wird, mit 120 Grm. NaOH. Sobald die Masse grünlich flüssig wird und ein an Cyanbenzol erinnernder Geruch auftritt, ist die Operation beendigt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser unter Zusatz überschüssiger, verd. H_2SO_4 gelöst und gelinde erwärmt. Nach Zusatz von Na_2CO_3 in kleinem Ueberschuss fällt das Oxychinolin in filzigen, graugrünen Nadeln, die durch Destillation im überhitzten Wasserdampfstrom gereinigt werden.

Die Oxybase krystallisirt aus verdünntem Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. in langen, weissen, prismatischen Nadeln, die einen safranähnlichen Geruch verbreiten. Schmp. 75° C., Siedep. 258°. Sublimirt in weissen Nadeln. In Wasser ziemlich schwer löslich, sehr leicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Na_2CO_3 fällt sie aus saurer Lösung. Aether entzieht sie ihrer sauren oder alkalischen Lösung nicht. Trägt man die Base in conc. NaOH ein, so entstehen kleine Krystalle einer Natriumverbindung. Mit Brom und conc. HNO_3 entstehen Substitutionsprodukte. $SnCl_2$ führt es in das Tetrahydrür über. Beim Erhitzen des Methyläthers mit Chlorzinkammoniak entsteht Amidochinolin. Ammoniakalische Silbersalzlösung wird in der Wärme reducirt.

Reactionen: In neutraler Lösung der Oxybase erzeugt Fe_2Cl_6 grüne Färbung, die durch Soda rothbraun wird. $FeSO_4$ färbt roth, später fällt ein schwarzer Niederschlag. $AgNO_3$, weisse Fällung, die sich in der Wärme löst. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt. $Pb(C_2H_3O_2)_2$, weisse Trübung. $Cu(C_2H_3O_2)_2$, grüne, in der Wärme sich lösende Flocken.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_6(\overset{1}{O}H)N\cdot HCl$. Glänzende, gelbliche Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen.

Platindoppelsalz, $(C_9H_6(\overset{1}{O}H)N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, seideglänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Salzsäure.

Methoxychinolin I, Weidel's Chinanisol, $C_9H_6(O\overset{1}{C}H_3)N$ (79), wird

leicht erhalten, wenn man 40 Grm. Oxychinolin und 18 Grm. KOH in 80 Grm. Methylalkohol löst und 40 Grm. CH_3J zugiebt und auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn keine Abscheidung von KJ mehr erfolgt, destillirt man den Alkohol ab, löst in Wasser, übersättigt mit NaOH und extrahirt mit Aether. Das beim Verdunsten zurückbleibende gefärbte Oel wird destillirt.

Die Methoxybase stellt ein farbloses Oel dar, das sehr hoch siedet, leicht in Benzol, Alkohol, schwerer in Aether und Ligroin, wenig in Wasser sich löst. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Mit Chlorzinkammoniak erhitzt entsteht Amidochinolin. Ihre Salze mit Säuren krystallisiren gut, sind aber sehr hygroscopisch.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_6(OCH_3)N \cdot HCl$. Leitet man HCl in eine ätherische Lösung der Base ein, so scheidet sich eine flockige, harzige Masse ab, die durch Lösen in Alkohol und geringen Zusatz von Aether in schöne, dicke Prismen sich verwandelt.

Platindoppelsalz, $[C_9H_6(OCH_3)N \cdot HCl]_2PtCl_4$, entsteht auf Zusatz von $PtCl_4$ zur alkoholischen Lösung des Chlorhydrats in langen, gelben Nadeln, die in Wasser und Aether schwer löslich sind.

Pikrat, $C_9H_6(OCH_3)NC_6H_2OH(NO_2)_3$; gelblicher, krystallinischer Niederschlag auf Zusatz einer heissen Pikrinsäurelösung in die alkoholische Lösung der Base.

Dichloroxychinolin, $C_9H_4Cl_2 \cdot \overset{1}{O}HN$ (80), scheidet sich beim Einleiten von Cl in die Chloroformlösung der Oxybase in gelbgefärbten Krystallen aus, die durch verdünnten Alkohol gereinigt werden. Schöne, weiche, seideglänzende, wollige Nädelchen. Schmp. 163—165° C. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, kaum in Wasser. Natronlauge ist ohne Einwirkung. Wasser scheidet die Dichloroxybase aus ihrer Lösung in concentrirten Säuren wieder aus.

Dibromoxychinolin, $C_9H_4Br_2\overset{1}{O}H \cdot N$ (80), wird leicht gewonnen durch Einwirkung von 2 Mol. Br auf Oxychinolin in CS_2-Lösung. Weisse, seideglänzende, strahlig gruppirte Nadeln. Schmp. 193—195° C. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol und CS_2. Verhält sich gegen Säuren, Alkalien und $AgNO_3$ wie die Dichlorverbindung.

Dijodoxychinolin, $C_9H_4J_2(\overset{1}{O}H)N$ (80). Man giesst so lange eine alkoholische Jodlösung zu einer alkoholischen Kalisalzlösung der Base, bis die Lösung braun wird und die Fällung sich nicht vermehrt. Die Dijodverbindung wird mit Alkohol und Wasser ausgewaschen und krystallisirt dann aus Alkohol in mikroscopischen Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in Alkohol; in Wasser, Benzol, $CHCl_3$ unlöslich.

Dinitrooxychinolin, $C_9H_4(NO_2)_2OHN$ (80), durch Eintragen von Oxychinolin in conc. HNO_3 und folgendes Verdünnen mit Wasser scheidet es sich als amorphes, gelbes Pulver aus, das beim Verdunsten aus conc. HNO_3 in gelben Krystallen erhalten wird. Löst man das Dinitroprodukt in warmer, concentrirter Sodalösung, so scheiden sich schöne, goldglänzende Nädelchen eines Natriumsalzes, $C_9H_4(NO_2)_2ONa \cdot N$, aus.

Nitrosooxychinolin, $C_9H_6OHN \cdot NO$ (80), fällt als gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag beim Einleiten von N_2O_3 in eine conc. Lösung der Base in H_2SO_4. Man wäscht mit Wasser aus, kocht mit Alkohol und Thierkohle. Die immer noch grün gefärbten Blättchen werden durch öfteres Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser silberglänzend erhalten. Diese lösen sich in Wasser und Alkohol schwer, in kohlensauren und ätzenden Alkalien leicht. Mit Phenol und H_2SO_4 tritt nach dem Verdünnen mit Wasser rothe Färbung ein, welche durch NaOH in gelbbraun übergeht.

Oxychinolinsulfosäure, $C_9H_5OH(SO_3H)N + 2\frac{1}{2}H_2O$ (80), wird quantitativ gewonnen, wenn Oxychinolin mit der zehnfachen Menge reiner conc. H_2SO_4 24 Stunden in der Kälte gestanden hat. Beim Verdünnen mit Wasser fällt sie krystallinisch aus. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in gelben Blättchen oder Nadeln. Die Sulfogruppe scheint nicht festgebunden zu sein, denn beim Erhitzen im Reagenzrohr bildet sich Oxychinolin unter Entwicklung von SO_2.

Salze: Natriumsalz, $C_9H_6(SO_3Na)O \cdot N + 3H_2O$, entsteht beim Neutralisiren mit Soda in grossen, glänzenden Krystallen.

Bariumsalz, $C_9H_5N\left(\begin{smallmatrix}SO_3\\O\end{smallmatrix}\!>\!Ba\right) + 4H_2O$, wird erhalten in prachtvollen, gelben Nadeln,

wenn der beim Neutralisiren mit Barytwasser entstandene Niederschlag durch öfteres Kochen mit Wasser in Lösung gebracht wird.

Primäres Bariumsalz, $(C_9H_6ONSO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist in dem Filtrat vom secundären Bariumsalz enthalten und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen.

Oxychinolintetrahydrür 1, $C_9H_{10}\overset{1}{O}HN$ (81).

Darstellung: Man trägt Oxychinolin in ein Reductionsgemisch von Zinn und HCl ein. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird abgegossen und eingedampft. Das in zolllangen Nadeln ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird in viel Wasser gelöst und mit H_2S behandelt. Das Filtrat vom SnS wird bis zur Trockne eingedampft, in wenig Wasser gelöst und durch Soda

das Tetrahydrür in weissen, glänzenden Blättchen gefällt, die aus Benzol in Nadeln krystallisiren. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in kaltem Wasser. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Schmp. 120° C. Fe_2Cl_6 giebt mit einer Lösung der Base in Säuren eine charakteristische, rothbraune Färbung und wird beim Erwärmen reducirt.

Salze: Zinndoppelsalz, $C_{10}H_{11}NO$, $HClSnCl_2$; in HCl schwer löslich, leicht in Wasser, aus welchem es sich in schön irisirenden Blättchen bei sehr langsamem Verdunsten, in zolllangen, dicken, gelblichen Prismen abscheidet.

Zinkdoppelsalz, $C_{10}H_{11}NOHCl$, $ZnCl_2$, schwer löslich in conc. HCl; daraus in hellglänzenden, sechseckigen Tafeln krystallisirend.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}NOHCl$, wird zuweilen bei langsamem Verdunsten seiner Lösung über Kalk in dicken Krystallen gewonnen.

Reactionen: K_4FeCy_6 erzeugt in conc. saurer Lösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der alsbald grünlichblau wird. Mit Essigsäureanhydrid gekocht nimmt die Oxyhydrobase eine intensiv rothe Färbung an.

Nitrosohydrooxychinolin, $C_9H_9\overset{1}{O}HN(NO)$ (81), scheidet sich auf Zusatz von $NaNO_2$ zu einer kalt gehaltenen Lösung der Hydrobase in verd. H_2SO_4 aus und krystallisirt aus Ligroin in schwach gelblichen, dreieckig zugespitzten Tafeln. Schmp. 67—68° C.

Methoxytetrahydrochinolin, Hydrochinanisol, $C_9H_{10}(O\overset{1}{C}H_3)N$ (82), bildet sich bei der Reduction des Methoxychinolin mit Zn und HCl. Es ist ein dickliches Oel, welches in der Kälte süsslich, in der Wärme stechend beissend riecht und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroin, kaum in Wasser.

Chlorhydrat, $C_9H_{10}(OCH_3)N \cdot HCl$, wird durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Base und Fällen mit Aether in dicken, weissen Prismen gewonnen, die leicht in Wasser und verd. Alkohol löslich sind.

Platindoppelsalz, $[C_9H_{10}(OCH_3)NHCl]_2PtCl_4$, ist in Wasser schwer löslich, wenn einmal abgeschieden, und scheidet beim Kochen Platin ab.

Nitrosomethoxytetrahydrochinolin, $C_9H_9(OCH_3)N \cdot NO$ (82). Wird wie die Nitrosoverbindung der Oxyhydrobase hergestellt. Es scheidet sich zuerst als dickes, gelbes Oel aus, das erstarrt, und krystallisirt aus Ligroin in dicken Prismen. Schmp. 87° C. Es ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, schwerer in Ligroin. Verdünnte Säuren spalten N_2O_3 ab, und es entsteht ein rother, durch Alkalien fällbarer Farbstoff.

Oxyhydromethylchinolin I, $C_9H_9 \cdot \overset{1}{O}HN \cdot CH_3$ (83). Man mische vorsichtig 1 Mol. Base mit 1 Mol. Jodmethyl; die Reaction tritt von selbst ein, zuweilen sehr stürmisch; sie wird schliesslich auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Jodmethylgeruches beendigt. Die Reactionsmasse wird mit Wasser

ausgezogen und der Auszug mit Soda neutralisirt; die abgeschiedene Base wird entweder mit Wasser gewaschen oder in Benzol oder Aether aufgenommen; zuletzt wird dieselbe aus heissem Aether umkrystallisirt. Das Oxyhydromethylchinolin besitzt starke Basicität; leichte Löslichkeit in ätzenden Alkalien, in Benzol, warmem Alkohol, Holzgeist und in Aether, Wasser löst es schwierig; aus Aether wird es in tafelförmig ausgebildeten, rhombischen Krystallen, aus Alkohol in Prismen erhalten. $a:b:c = 0{\cdot}6309:1:1{\cdot}5383$. Siedep. 114°.

Reactionen: In kalter, alkoholischer Lösung erzeugt ein Tropfen Fe_2Cl_6 eine tiefbraune Färbung, es entsteht Trübung, schliesslich scheiden sich dunkelbraune Flocken ab. Ueberschüssiges Fe_2Cl_6 färbt dunkel schwarzbraun. $FeSO_4$ erzeugt in derselben Lösung vorübergehend eine dunkelrothe Farbe; ist die Lösung concentrirt, ergiebt sich ein schmutziger Niederschlag. K_4FeCy_6 bringt selbst in sehr verdünnter saurer Lösung einen farblosen Niederschlag hervor, der aus siedendem Wasser in kleinen, bläulichgrünen Nädelchen krystallisirt.

Salze: $C_{10}H_{13}NO, HCl + H_2O$. Salzsaure Oxyhydromethylbase, O. FISCHER's »Kairin«. Farblose, glänzende, monokline Krystalle, leicht löslich in Wasser; sie färben sich leicht violett und verlieren bei 110° C. ihr Krystallwasser. $a:b:c = 0{\cdot}7180:1:03858$. Die neutrale Lösung wird durch schwache Oxydationsmittel wie Chloranil in alkoholischer Lösung bläulichroth gefärbt. (Kairin als antipyretisches Mittel, s. Prof. FILEHNE), (Berl. Klin. Wochenschrift 1882, No. 45, und 1883, No. 6).

Sulfat, $(C_{10}H_{13}NO)_2H_2SO_4$, aus verdünnter H_2SO_4-Lösung durch Verdunsten über Kalk in leicht löslichen, glänzenden, flachen Prismen.

Pikrat, $C_{10}H_{12}NOC_6H_3OH(NO_2)_3$, krystallisirt aus 20—30 % Alkohol in hübschen, grünlichgelben, glänzenden Täfelchen, die in Wasser schwer löslich sind.

Oxyhydroäthylchinolin, $C_9H_9\overset{1}{O}HNC_2H_5$ (83). 1 Mol. Oxyhydrobase wird mit 1 Mol. Bromäthyl im Rohre auf 120° C. erhitzt; der Röhreninhalt löst sich klar in Wasser und Soda, scheidet die Base in röthlichen Blättchen ab; man filtrirt rasch, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Aether und Ligroin.

Blendend weisse Tafeln oder Blättchen. Schmp. bei 76° C. Benzol, Alkohol, Holzgeist und Aether sind gute Lösungsmittel; Wasser löst sehr schwer, Ligroin ziemlich schwer.

Salze: $C_9H_{10}(NOC_2H_5)HCl$ (Kaïrin A). Blendend weisse Prismen, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich. $PtCl_4$ oxydirt in der Wärme unter Rothfärbung.

Kairocoll, $C_{11}H_{11}NO_2$ (83). Werden 2 Mol. Hydrobase und 1 Mol. Chloressigsäure in wässriger Lösung unter Druck bei 100—110° C. erhitzt, so resultiren im Rohre eine schwach röthlichgelbe, strahlige Masse und eine Lösung salzsaurer Hydrobase; die feste Masse wird getrocknet und gepulvert mit heissem Ligroin ausgezogen, aus dem schneeweisse, lange, feine Nadeln sich ausscheiden. Schmelzpunkt 66° C.; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

$(\overset{1}{O}H)C_9H_6N \cdot C_2H_4(OH)Cl$ (84), eine quaternäre Verbindung des Oxychinolins 1 mit Aethylenchlorhydrin. Das Chlorhydrat bildet kleine, gelbe, wasserfreie Krystalle und liefert in wässriger Lösung mit Ag_2O eine alkalische, rothe Flüssigkeit. Das Platinsalz ist ein in Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver. Das Goldsalz zersetzt sich rasch.

Oxychinolin $\overline{4}$, $O\overset{4}{H}C_9H_6N$, SKRAUP's Metaoxychinolin, FISCHER's und RIEMERSCHMIED's β-Oxychinolin (86). Der SKRAUP'schen Synthese mittelst Metamidophenol, Metanitrophenol etc. ist das Schmelzen der Chinolinsulfosäure (4), wie schon beim Oxychinolin (1) angegeben, vorzuziehen. Nachdem die (1)-Oxybase durch Wasserdampf übergetrieben, wird die zurückbleibende (4)-Oxybase in warmer Soda gelöst; es bleibt das grüne

Harz und etwaige (1)-Oxybase ungelöst; aus der Lösung fällt nach genauer Neutralisation ein etwas graues Pulver, das aus heissem Holzgeist unter Zugabe von etwas Thierkohle in langen, weichen, seideglänzenden, schwach gelblichen Nadeln sich ausscheidet.

Die Base ist geschmack- und geruchlos. Schmp. 235—238° C. (SKRAUP); sublimirt bei raschem Erhitzen unzersetzt; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; in heisser Soda vollkommen löslich, kann daraus durch Ausschütteln mit Aether wieder gewonnen werden. In Methylalkohol und Alkohol sehr leicht löslich, in der Wärme etwas schwerer in Benzol, Aether und Chloroform, nicht in Ligroin, in kaltem Wasser kaum, etwas mehr in warmem. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen leicht; alle sehr verdünnten Lösungen fluoresciren grün, namentlich schön die in sehr verdünntem Weingeist. Das Oxychinolin bildet sich auch beim Erhitzen der Xanthochinsäure.

Reactionen: Eine verdünnte alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Fe_2Cl_6 schön braunroth. Eine Lösung in verdünntem Alkali wird durch conc. KOH nicht gefällt; $AgNO_3$ fällt eine weisse Gallerte; $HgCl_2$ flockig, kanariengelb, ebenso $Pb(NO_3)_2$; $K_2Cr_2O_7$ fällt freie Base, in saurer Lösung gelbe Nadeln eines Chromats.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_7NO\cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in hellgelben, gut ausgebildeten Prismen aus Wasser in feinen, weissen Nadeln auf allmählichen Zusatz von Aether zu einer Alkohol-Lösung. In Wasser sehr leicht löslich, sehr schwierig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, schwer in Salzsäure.

Platindoppelsalz, $(C_9H_7NOHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (SKRAUP), krystallisirt in glänzenden, orangegelben Nadeln aus warmer Lösung.

$(C_9H_7NOHCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ (RIEMERSCHMIED), prachtvolle, glänzende, orangegelbe Tafeln.

Pikrat, $C_9H_7NOC_6H_2OH(NO_2)_3$, wird erhalten durch Zusatz alkoholischer Pikrinsäurelösung zu in heissem Alkohol gelöster Base in feinen, kurzen, gelben Nadeln, welche in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Schmp. 244—245° C. unter vorhergehender Schwärzung.

Kupfersalz, $C_9H_7NOCu(C_2H_3O_2)_2$. Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit $Cu(C_2H_3O_2)_2$, so entsteht eine grünliche Fällung der freien Cu-Verbindung, die mehrere Tage hindurch sich vermehrt; dampft man aber ein, so scheiden sich dunkelviolette, diamantglänzende Krystallkörner ab; fügt man nun vorsichtig Essigsäure zu, so geht der grünliche Niederschlag in violett über. Den grünen Niederschlag erhält man auch, wenn die Base, in Ammoniak suspendirt, mit Essigsäure übergossen wird, in gallertartiger Form aus feinen, laubgrünen Nadeln. Die violetten Krystalle werden rein erhalten, wenn zu 1 Mol. Base 1 Mol. $(C_2H_3O_2)_2Cu$ und einige Tropfen $C_2H_4O_2$ gegeben werden nach Verdunstung über H_2SO_4. Dicke, dunkle, amethystblaue Prismen, beim Trocknen ohne Gewichtsverlust in lichtviolett umschlagend. Alkohol löst sie in der Wärme ziemlich leicht, ebenso kaltes Wasser, beim Erwärmen hingegen tritt Zersetzung ein.

Chromat, $(C_9H_7NO)_2Cr_2O_7$, rothgelbe Nadeln, bei Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ zu einer sauren Lösung der Base.

Nitrooxychinolin, $C_9H_7NONO_2$ (86); die feingepulverte Base wird in rauchende HNO_3 nach und nach unter Kühlung eingetragen; die rothbraune Flüssigkeit wird allmählich auf ihr 3—4faches Volumen mit Wasser versetzt, es scheiden sich körnige Krystalle eines Nitrats der Nitrobase ab, das durch Kochen mit wässerigem Alkohol zerlegt wird; die freie Nitrobase schiesst nach dem Erkalten in gelben, glänzenden Blättern an. Schmp. 250—255° uncorr. In kochendem Alkohol und Wasser kaum löslich, leichter in wässerigem Alkohol.

Monobromoxychinolin, $C_9H_6BrNOBrH$ (86), entsteht durch Zusatz von so viel titrirtem Bromwasser als 2 Mol. Brom auf 1 Mol. der in HCl gelösten Base entspricht; das erste Mol. Brom wird substituirt, das zweite addirt; das Additionsprodukt wird in Alkohol erhitzt und gelöst, wobei sich schwach Br entwickelt; die Lösung wird eingedampft, in wenig heissem Alkohol unter Zurücklassung eines Harzes gelöst und sofort mit Wasser bis zur Trübung versetzt, wodurch sich wieder Harz abscheidet; schliesslich wird mit Thierkohle gereinigt, und es scheidet sich alsbald die bromwasserstoffsaure Bromverbindung aus. Gelbliche, mikroscopische Krystallkörner, die mit viel kaltem Wasser übergossen in feine Nadeln zerfallen. Schmp. 272—273° C.

Methoxychinolin $\overline{4}$, $C_9H_6N(OCH_3)$. Darstellung wie bei dem Methoxychinolin $\overline{1}$; ein helles mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, siedet nicht ohne Zersetzung bei 275° unter 720 Millim. Druck.

1. Salze: Platindoppelsalz, $[C_9H_6N(OCH_3)HCl]_2PtCl_4$, lange, braungelbe Prismen, schwer löslich in Wasser.

2. Pikrat, $C_9H_6N(OCH_3)C_6H_2OH(NO_2)_3$, dünne, zu Büscheln vereinigte Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser.

Oxalat, seideglänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Benzoyloxychinolin $\overline{4}$, $C_9H_6N(O\overset{4}{C_7}H_5O)$, wird wie die Benzoylverbindung des Orthophenols gewonnen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt es als Oel, das bald zu feinen Prismen erstarrt. Schmp. 86—88° C.

Platindoppelsalz, $[C_9H_6N(OC_7H_5O)HCl]_2PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, entstanden durch Zusatz von $PtCl_4$ zu kochender, salzsaurer, alkoholischer Lösung.

Oxyhydrochinolin $\overline{4}$, $C_9H_{11}NO$ (87), wird reducirt wie das 1-Oxychinolin; krystallisirt aus Aether in strahligen Krystallen; es löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether u. s. w., sehr schwer in Ligroin, in kaltem Benzol ziemlich schwer, aus demselben in sternförmig gruppirten Nadeln sich wieder ausscheidend; kochendes Wasser nimmt es ziemlich auf. Schmp. 116—117° C., sublimirt fast unzersetzt.

Fe_2Cl_6 erzeugt in der wässrigen Lösung eine tief dunkelrothe, fast schwarzrothe Färbung. Zinndoppelsalz, lange Prismen.

Nitrosoverbindung, $C_9H_{10}NO(NO)$ (87); fällt als braungefärbter Niederschlag auf Zusatz von $NaNO_2$ zu der Lösung des Hydrokörpers in verd. H_2SO_4; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist erhält man es in schwachgefärbten Täfelchen. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, leicht in Alkohol und Holzgeist; zeigt LIEBERMANN's Reaction.

Oxyhydroäthylchinolin, $C_9H_9OHNC_2H_5$ (87). 1 Mol. Hydrobase wird mit 1 Mol. Jodäthyl auf dem Wasserbade digerirt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden; das rothgefärbte Produkt wird in warmem Wasser gelöst, mit Soda neutralisirt und mit Aether extrahirt; das beim Verdunsten des Aethers resultirende, dicke Oel zur Reinigung mit HCl versetzt; das salzsaure Salz wird alsdann mit Soda genau zerlegt und die freie Verbindung mit Aether ausgezogen; nach dem Verdunsten erscheinen strahlige, etwas röthliche Krystalle. Schmp. 73° C. Leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Benzol, schwer in Wasser und Ligroin.

Reactionen: Die alkoholische Lösung giebt mit Fe_2Cl_6 eine dunkelrothbraune Färbung; mit $NaNO_2$ einen intensiv gelbbraunen Farbstoff. K_4FeCy_6 erzeugt in der salzsauren Lösung einen schwerlöslichen, krystallinischen, weissen Niederschlag.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_{10}NC_2H_5OHCl + H_2O$; prächtige, weisse Blättchen oder Tafeln, schwer löslich in Wasser; verliert bei 110° sein Krystallwasser; besitzt einen brennenden, bitteren Geschmack; physiologische Wirkung ähnlich der des Kairins.

Oxychinolinsulfosäure, $C_9H_6NO(SO_3H) + H_2O$ (87). Zu ihrer Gewinnung setzt man unter gutem Kühlen die 8fache Menge rauchender H_2SO_4 zur Oxybase. Nach 48stündigem Stehen fällt man mit der 4fachen Menge Wasser. Die Fällung liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 270° C. Fe_2Cl_6 erzeugt schwarzgrüne Färbung.

Oxychinolin $\overline{3}$, $\overset{3}{O}HC_9H_6N$ (88). SKRAUP's Paraoxychinolin, WEIDEL's β-Chinophenol, bildet sich bei der Destillation der Xanthochinsäure und nach folgender Methode:

7 Thle. Para-Nitrophenol, 15 Thle. salzsaures Para-Amidophenol, 25 Thle. Glycerin und 20 Thle. engl. H_2SO_4 werden unter Rückflusskühlung 5—6 Stunden bei mässigem Sieden erhalten. Das Produkt in sein dreifaches Volumen Wasser gegossen und mit Kalilauge fractionirt gefällt; die ersten Fällungen sind schwarzbraun und ballen sich in der Hitze bald zusammen, so dass dieselben durch Abgiessen entfernt werden können. Jetzt wird die Lösung bis zur Neutralisation mit Aetzkali versetzt (eine etwaige Alkalität wird durch Essigsäure gehoben), wobei sie reingelb wird und das Oxychinolin sich als lichtbräunlich gelber, krystallinischer Niederschlag

absetzt; der Niederschlag in überschüssiger Säure gelöst, wird in der Wärme mit etwas Zinnchlorür versetzt, dann mit H_2S ausgefällt und die Lösung im H_2S-Strome kochend auf ein kleines Volumen gebracht; dieses Verfahren wiederholt man so oft, bis die Krystallisationen ungefärbt erscheinen. Aus dem salzsauren Salz wird nun die Oxybase durch Alkali in Freiheit gesetzt.

Kleine, spröde Prismen aus absolutem Alkohol und Aether, blättrige Krystalle aus verdünntem Alkohol, feine Nädelchen aus heissem Wasser, feine, wollige Fädchen beim Sublimiren. Schmp. 193° C. WEIDEL's β-Chinophenol 190—191° C. Siedep. über 360° C., schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem, schwer in Alkohol, sehr schwer in Aether, noch schwieriger in Benzol und Chloroform; Säuren und Alkalien lösen unter Gelbfärbung. Mit $KMnO_4$ wird es in eine Pyridintricarbonsäure übergeführt.

Reactionen: Fe_2Cl_6 färbt alkoholische Lösungen nur, wenn die Substanz nicht genügend rein ist. $FeSO_4$ ohne Einfluss. Aetzkalilösung giebt mit $AgNO_3$ einen gelblichen, gelatinösen, $HgCl_2$ einen lichtgelben, feinpulverigen, $Pb(NO_3)_2$ einen nahezu weissen, feinflockigen, $Ba(NO_3)_2$ keinen Niederschlag. $Cu(C_2H_3O_2)_2$, zur alkoholischen Lösung gegeben, darauf Ammoniak bis zur Blaufärbung und Vernichtung dieser durch Essigsäure, erzeugt einen grünen Niederschlag. K_2CrO_4 erzeugt in alkalischer Lösung einen gelblichweissen Niederschlag, der sich in der Hitze löst und beim Erkalten bräunlichgelb wieder erscheint und freies Oxychinolin ist. $K_2Cr_2O_7$ erzeugt in der neutralen, salzsauren Lösung ein Chromat, aus schönen, goldgelben Nädelchen bestehend.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_7NO, HCl + H_2O$; Prismen, wenn rein farblos, sonst schwachgelb bis grünlich gefärbt; in Wasser sehr leicht löslich, in heissem Alkohol schwer, nicht in Aether löslich. Concentrirte Salzsäure und gesättigte NaCl-Lösung haben nur geringes Lösungsvermögen.

Pikrat, $C_9H_7NOC_6H_2OH(NO_2)_3$; durch Vermischen beiderseitig alkoholischer Lösungen scheiden sich glänzende Nädelchen aus; diese, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, ergeben goldglänzende Nadeln, die lufttrocken bei 235—236° C. uncorr. schmelzen.

Platinsalz, $(C_9H_7NOHCl)_2PtCl_4$; wird erhalten in orangegelben Nädelchen, wenn der aus der concentrirten Chlorhydratlösung entstandene Niederschlag aus viel heissem Wasser gelöst wird.

Kupferacetatverbindung, $(C_9H_6NO)_2Cu(C_2H_4O_2)_2$; es entsteht sofort auf Zusatz verdünnter Cu-Acetatlösung zur alkoholischen Lösung der Base eine intensiv schwarzgrüne Farbe; innerhalb 24 Stunden scheiden sich dunkle, verwachsene, ziemlich grosse, spitzkeilförmige Krystalle aus, die im auffallenden Licht fast schwarz, im durchfallenden amethystblau erscheinen. In kochendem Alkohol mit schön blaugrüner Farbe löslich fallen sie beim Erkalten mit der ursprünglichen Farbe wieder aus; in Wasser unlöslich.

Bromoxychinolin $\overline{s}$, C_9H_6BrNO; wird durch Soda aus der verdünnten alkoholischen Lösung seines Bromhydrats gefällt; der gelbliche Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Zarte, weisse Nadeln, die trocken einen bräunlichen Stich haben; diese sind in verdünnten Säuren und Kalilauge mit gelblicher Farbe löslich. Schmp. 184 bis 185° C.

Bromhydrat, C_9H_6BrNO, BrH; fügt man zur alkoholischen Lösung tropfenweise Brom, so fallen schwere, körnige, röthlichgelbe Krystalle aus; man braucht in der Regel auf 1 Mol. Base 10 ß Br mehr als 2 Mol. Br entsprechen. Die Krystalle werden mit absolutem Alkohol ausgewaschen. In absolutem Alkohol auch in der Hitze schwer löslich, gut in heissem, wässerigem Weingeist; löst man in heissem Wasser, so fällt je nach dem Grade der Verdünnung entweder das Bromhydrat oder die Brombase selbst aus.

Nitrooxychinolin $\overline{s}$, $C_9H_6(NO_2)NO$; das unten beschriebene salpetersaure Salz wird in überschüssigem Natriumcarbonat aufgelöst, Essigsäure zugesetzt, worauf das freie Nitroprodukt in gelben Nädelchen ausfällt; es ist leicht zu lösen in heissem Alkohol, in Alkalien und Mineralsäuren, aber nicht in Wasser. Schmp. 139—140° C.

Nitrat, $C_9H_6(NO_2)NO, HNO_3 + H_2O$; man trägt die Base nach und nach in die 4—5 fache Menge HNO_3; man erwärmt jedesmal sehr vorsichtig, bis Lösung gerade erfolgt ist; man giebt nach Beendigung der Operation die 2—3 fache Menge Wasser hinzu, und es fallen gut ausge-

bildete, spitze, orangerothe Prismen; diese werden mit wenig Wasser gewaschen und auf poröser Platte getrocknet. Mässig warmer Alkohol löst reichlich, aus ihm scheidet sich das Nitrat in bräunlichgelben Prismen aus.

Acetylbase; diese wird analog der $\overline{\text{I}}$-Acetylverbindung gewonnen; ein lichtgelbes Oel, geruchlos und schwerer als Wasser; unter Umständen erstarrt es zu blendend weissen Krystallen. Siedep. 298° C. Schmp. 35°. In Aether und Alkohol sehr leicht löslich, ebenso in heissem Wasser; alle drei Lösungen scheiden die Base flüssig ab, wenn nicht ein Krystall eingeworfen wird.

$[C_9H_6NO(C_2H_3O)HCl]_2PtCl_4$; hübsche, gelbe Prismen.

Benzoyläther entsteht beim Kochen der Oxybase mit fünffacher Menge Benzoylchlorid. Die in Wasser geworfene Masse wird mit gelöster Soda fein zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Die analytischen Daten stimmen nicht befriedigend auf eine einheitliche Substanz.

Methyläther oder Chinanisol $\overline{\text{I}}$ erhielten höchst wahrscheinlich BUTLEROW und WISCHNEGRADSKY bei der Einwirkung von Kali auf Chinin. Diese Forscher hielten ihn für ein Oxylepidin, welches KÖNIGS Chinolidin zu nennen vorschlug. Vielleicht ist auch diese Base dieselbe, welche GERHARDT zuerst beim Schmelzen des Chinins mit Aetzkali auffand und Chinolylin nannte.

Darstellung: Je 1 Mol. Aetzkali, Oxybase und Methyljodid, in Methylalkohol gelöst, werden auf dem Wasserbade 1½ Stunde gekocht; der nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende, stark alkalische Rückstand wird mit Aether ausgezogen. Die Aetherlösung enthält ein Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Chlorhydrat, $C_9H_6N(OCH_3)HCl$; lange, weisse Prismen, in Wasser zerfliesslich, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether und Aether-Alkohol schwer löslich.

Chloroplatinat, $[C_9H_6N(OCH_3)HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$; spitze, orangerothe Nädelchen; in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser löslich.

Chinolsäure, Nitrodioxychinolin, $C_9H_4N(OH)_2NO_2$, hat WEIDEL bei der Behandlung der Cinchoninsäure mit HNO_3 im eingeschlossenen Rohr auf 120—140° C. neben Cinchomeronsäure erhalten. Nach KÖNIGS entsteht sie als Nebenprodukt beim Nitriren des Chinolins und bei der Einwirkung von conc. HNO_3 auf Tetrahydrochinolin (85).

Die Säure bildet leichte, wollige, glanzlose, kleine Krystalle mit einem Stich in's Gelbliche, sie ist äusserst schwer löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Aus ihrer Lösung in Säuren wird sie durch Wasser wieder gefällt. Charakteristisch ist folgende Reaction: bringt man minimale Mengen der Säure mit einem Tropfen Alkali oder Ammoniak zusammen, so entsteht eine intensiv carminrothe Färbung. Die Säure schmilzt und sublimirt unter Zersetzung des grössten Theils.

Salze: Silbersalz, $C_9H_5AgN_2O_4$, fällt auf Zusatz von $AgNO_3$ zu einer ammoniakalischen Lösung als Gallerte, die nach und nach krystallinisch wird.

Chlorhydrat, $C_9H_6NNO_2 \cdot HCl$, bildet sich aus einer in der Hitze mit HCl bis zum Lösen versetzten wässrigen Lösung der Säure in zolllangen, prismatischen Nadeln.

Platindoppelsalz, $(C_9H_6N_2O_4HCl)_2PtCl_4$, entsteht beim Vermischen conc. Lösungen des $PtCl_4$ und der salzsauren Base in schönen, dunkel orangegelben Nadeln.

α-Oxychinolin, Carbostyril, $C_9H_6(\overset{\alpha}{O}H)N$ (89), wurde 1852 von CHIOZZA entdeckt bei der Reduction der Orthonitrozimmtsäure mit Schwefelammonium. Es wurde auch gewonnen durch Erhitzen des orthoamidozimmtsauren Baryts mit Bariumhydrat und Ferrohydrat. Es bildet sich ferner durch Erhitzen des α-Oxycinchoninsauren Silbers (91).

Am zweckmässigsten wird es dargestellt durch Digeriren von 30—40 Grm. Orthonitrozimmtsäureäther in überschüssigem alkoholischen Schwefelammonium in geschlossenen, dickwandigen Gefässen während mehrerer Stunden auf 110° C. In der erkalteten Flüssigkeit hat sich Oxycarbostyril-Ammoniak ausgeschieden. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und

mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. In diese wird CO_2 eingeleitet, wodurch das Carbostyril in feinen, weissen, verfilzten Nadeln ausgeschieden wird. Darauf fällt H_2SO_4 noch Oxycarbostyril.

Die Oxybase krystallisirt aus Alkohol in grossen Prismen. Schmp. 198—199° C. Sublimirt unzersetzt. In verdünnter H_2SO_4 auf 200° erhitzt bleibt sie intakt. In kaltem Wasser ist sie kaum löslich, leicht in kochendem, sowie in Alkohol und Aether; in NH_3 unlöslich, löslich in viel HCl. In schmelzendem KOH löst sie sich bei 170—180° klar auf, wobei ein deutlicher Geruch nach Indol auftritt. WEINBERG gewann sie aus der Schmelze fast quantitativ wieder. In alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ oxydirt entsteht neben Isatin Carbostyrilsäure, d. i. wahrscheinlich Oxalylanthranilsäure, $C_6H_4{<}^{COOH}_{NH-CO-COOH}$ (90). Mit PCl_5 behandelt entsteht Monochlorchinolin. Bei Einwirkung von Jodäthyl und alkoholischem Kali oder von Jodäthyl auf das Kali- oder Silbersalz entsteht der Aethyläther. Ihre Alkalisalze werden durch CO_2 zerlegt. Mit den Schwermetallen entstehen keine Salze.

Salze. Das K- und Na-Salz sind in Wasser leicht löslich, sie fallen durch überschüssiges Alkali in silberglänzenden Blättchen.

Bariumsalz, $(C_9H_6ON)_2Ba$, fällt auf Zusatz von Barytwasser zur heissen, wässrigen Lösung in glänzenden, schwer löslichen Blättchen aus.

Silbersalz, $C_9H_6(OAg)N$, fällt auf Zusatz von $AgNO_3$ zu einer warmen, neutralen Lösung von Carbostyrilammoniak in feinen, lichtbeständigen Nadeln.

α-Aethoxylchinolin, Aethylcarbostyril, $C_9H_6(OC_2H_5)N$ (90), wird dargestellt durch Erhitzen von Carbostyril mit Jodäthyl und KOH in alkoholischer Lösung oder durch Erhitzen von α-Monochlorchinolin mit alkoholischem KOH. Es ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel von angenehmem, charakteristischen Geruch. Siedep. 256° C. Wässrige HCl spaltet bei 120° die Aethylgruppe wieder ab, ebenso Wasser bei einer höheren Temperatur. Mit Mineralsäuren und Essigsäure entstehen sehr zerfliessliche Salze. Das Platindoppelsalz, $[C_9H_6N(O\overset{\alpha}{C_2}H_5)HCl]_2PtCl_4$, ist leicht löslich und krystallisirt gut. K_4FeCy_6 erzeugt einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag eines ferrocyanwasserstoffsauren Salzes.

α-Dihydroäthylcarbostyril, $C_9H_8N(O\overset{\alpha}{C_2}H_5)N$ (90), wird gewonnen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Aethylcarbostyril in alkoholischer Lösung. Silberglänzende Blättchen. Schmp. 199° C. Die Base wird aus ihren sauren Lösungen durch Alkali gefällt.

α-Methoxylchinolin, Methylcarbostyril, $C_9H_6(O\overset{\alpha}{C}H_3)N$ (90), wird wie der entsprechende Aethyläther dargestellt. Farbloses, nach Orangenblüthen riechendes Oel. Siedep. 246 bis 247° C. Das Platinsalz krystallisirt in schönen Blättchen.

α-Phenoxylchinolin, Phenylcarbostyril, $C_9H_6(O\overset{\alpha}{C_6}H_5)N$ (90), aus Phenolnatrium und α-Monochlorchinolin. Glänzende, sublimirbare Blättchen. Schmp. 68—69° C.

αβ-Oxychlorchinolin, β-Chlorcarbostyril, $C_9H_5(\overset{\alpha}{O}H)(\overset{\beta}{C}l)N$ (92), entsteht bei der Behandlung mit conc. HCl des αβ-Dichlorchinolins bei 160° C., oder des β-Chlorcarbostyriläthers bei 110° C. Das entstandene Produkt ist dem Carbostyril in seinem Verhalten durchaus analog, nur löst es sich schwieriger als dieses. Flache Nadeln oder Blättchen. Schmp. 241° C. PCl_5 führt es wieder in αβ-Dichlorchinolin über.

β-Chlorcarbostyriläthyläther, $C_9H_5(O\overset{\alpha}{C_2}H_5)(\overset{\beta}{C}l)N$ (93), ist in den Eigenschaften und im Geruch dem Carbostyriläther sehr ähnlich und entsteht leicht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf αβ-Dichlorchinolin. Schmp. 269° C. Das salzsaure Salz ist in überschüssiger HCl schwer löslich. Alle Salze werden durch viel Wasser zersetzt.

αγ-Oxychlorchinolin, γ-Chlorcarbostyril, $C_9H_5(\overset{\alpha}{O}H)(\overset{\gamma}{C}l)N$ (94), lässt sich entweder durch Verseifen seines Aethyläthers mit HCl bei 110° C. oder durch Kochen einer Lösung von

Orthoamidphenylpropiolsäure in verdünnter HCl darstellen. Seideglänzende, sublimirbare Nadeln. Schmp. 146° C. Es ist schwerer löslich in den meisten Lösungsmitteln als die β-Verbindung. PCl_5 führt es in αγ-Dichlorchinolin über.

γ-Chlorcarbostyriläther, $C_9H_5(O\overset{\alpha}{C}_2H_5)(\overset{\gamma}{Cl})N$ (95). Er ist eine mit Wasserdämpfen sehr flüchtige Substanz, die durch Behandeln von αγ-Dichlorchinolin mit alkoholischem Kali entsteht. Schmp. 43° C. Siedep. 270° C. Flache Nadeln, die nur in Wasser und Alkalien nicht löslich sind.

αγ-Oxyjodchinolin, Jodcarbostyril, $C_9H_5(\overset{\alpha}{O}H)(\overset{\gamma}{J})N$ (96), ist aus Orthoamidophenylpropiolsäure und verd. HJ dargestellt worden. Schmp. 276° C. Unzersetzt sublimirbar.

αγ-Oxybromchinolin, γ-Bromcarbostyril, $C_9H_5(\overset{\alpha}{O}H)(\overset{\gamma}{Br})C$ (97), wird gewonnen durch Verseifen seines Methyläthers. Sublimirbare Nadeln. Schmp. 267° C. Schwer löslich in Alkohol. BAEYER und BLOEM haben es durch Kochen der bromwasserstoffsauren Amidopropiolsäure erhalten (94).

αγ-Monobromcarbostyrilmethyläther, $C_9H_5(\overset{\alpha}{CH_3O})(\overset{\gamma}{Br})N$ (98); wirkt Brom in Dampfform auf Aethyl- oder Methylcarbostyril in der Kälte ein, so erstarrt der Aether und wird bei weiterer Bromaufnahme wieder flüssig; die in Aether unlöslichen Bromadditionsprodukte werden durch SO_2, Aceton oder durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zersetzt; neben öligen Produkten entstehen weisse Nadeln obiger Verbindung von schwach basischen Eigenschaften und Leichtlöslichkeit in gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmp. 93° C.

α-Chlorchinophenol, $(\overset{(?)}{O}H)C_9H_5(\overset{\alpha}{Cl})N$ (99), entsteht durch gelinde Einwirkung von PCl_5 auf α-Oxychinophenol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden Nadeln. Schmp. 180° C.

βγα-Dichloroxychinolin, βγ-Dichlorcarbostyril, $(\overset{\beta\gamma}{Cl})_2(\overset{\alpha}{O}H)C_9H_5N$ (100), entsteht durch Kochen von Carbostyril, gelöst in Eisessig und Salzsäure, mit überschüssigem $KClO_3$ und krystallisirt aus Eisessig in schwer löslichen, feinen Nadeln. Schmp. 240° C. PCl_5 fürt es in Trichlorchinolin über.

Kynurin, Oxychinolin, $C_9H_6(\overset{(?)}{O}H)N + 3H_2O$. SCHMIEDEBERG und SCHULTZEN fanden es beim Schmelzen der Kynurensäure. Nach KRETSCHY erhitzt man zu seiner Darstellung Kynurensäure längere Zeit auf ihre Schmelztemperatur (253—258° C.) und krystallisirt die Schmelze aus Wasser um. Es bildet farblose, monokline, wasserfreie Prismen ($a:b:c = 1{\cdot}0764:1:1{\cdot}6056 \cdot ac = 107° 34'$), oder bei raschem Auskrystallisiren schnell verwitternde Nadeln, welche 3 Mol. H_2O enthalten. Schmp. 201° C. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem Wasser und Alkohol. Beim Destilliren zersetzt es sich. Fe_2Cl_6 erzeugt eine schwach carminrothe, $FeSO_4$ eine schwach gelbliche und MILLON's Reagenz eine gelbgrüne Farbe. In alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ oxydirt entsteht die mit der Carbostyrilsäure FRIEDLÄNDER's isomere Kynursäure (102). Acetylchlorid erzeugt eine durch Wasser zersetzliche Verbindung. PCl_5 und $POCl_3$ geben Monochlorsubstitutionsprodukte. Das Platinsalz entspricht der Zusammensetzung: $[C_9H_6(Cl)N{\cdot}HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ueber Zinkstaub destillirt entsteht Chinolin. Mit Natriumamalgam entsteht eine Hydrobase.

Tribromkynurin, $C_9H_3(OH)Br_3N$ (103). Beim Kochen des Tetrabromkynurin mit Alkohol entsteht es neben Aethylbromid und HBr. Farblose Nadeln, in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Es wird aus seiner Lösung in Alkalien durch Säuren gefällt. Lässt man Bromwasser auf Kynurin einwirken, so entsteht ein Niederschlag, der mit Alkohol gekocht dasselbe Tribromkynurin liefern soll.

Tetrabromkynurin, $C_9H_2(OH)Br_4N$ (103), erhielt BRIEGER beim Erwärmen der Kynurensäure mit Bromwasser unter CO_2-Abspaltung. Gelbes Krystallpulver. Mit Alkalien behandelt entlässt es Brom und scheidet aus KJ Jod ab. Mit Alkohol erwärmt entsteht die Tribrombase.

Hydrokynurin, $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (104), entsteht durch Reduction des Kynurins durch Natriumamalgam. Man wäscht den entstandenen Niederschlag mit Essigsäure. Er hinterbleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als gelbes Pulver zurück. Sehr schwache Base, die sich schon gegen 100° verflüchtigt.

αβ-Dioxychinolin, β-Oxycarbostyril (105), $C_9H_5(OH)_2N$. Schmilzt man β-Chlorcarbostyril bei 180—200° mit KOH, so wird das Cl-Atom durch die Hydroxylgruppe ersetzt; die Schmelze wird mit CO_2 behandelt, um etwaiges Chlorcarbostyril zu entfernen und auf Zusatz verdünnter H_2SO_4 fällt ein feiner, weisser, krystallinischer Niederschlag. Die Dioxybase ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich; schmilzt oberhalb 300° und sublimirt unzersetzt. PCl_5 führt sie in αβ-Dichlorchinolin (Schmp. 104° C.) über. Ihre basischen Eigenschaften sind schwach, denn sie fällt auf Zusatz von Wasser zu ihrer Lösung in conc. HCl wieder aus. Hingegen besitzt sie starke Acidität und bildet mit Alkalien gut charakterisirte Salze, man kennt ferner ein leicht lösliches, saures Barytsalz und ein nicht lichtbeständiges Silbersalz. Die Lösung der Base in Ammoniak wird nicht verändert.

αγ-Dioxychinolin, γ-Oxycarbostyril, $C_9H_5(OH)_2N$, haben FRIEDLÄNDER und WEINBERG (105) durch Schmelzen des γ-Chlor- oder γ-Bromcarbostyrils mit KOH dargestellt; ferner BAEYER und BLOEM (106) durch Erwärmen der Orthoamidophenylpropiolsäure mit der 10fachen Menge conc. H_2SO_4 auf 145° C. und Verdünnen des Produkts mit Wasser.

Darstellung: γ-Chlor- und γ-Bromcarbostyril tauschen bei 200° C. in schmelzendem KOH das Halogenatom gegen OH aus; es entstehen neben zwei isomeren Dioxybasen etwas Indol und ein in Wasser löslicher Körper, den Fe_2Cl_6 intensiv grün färbt. Die Schmelze wird angesäuert, der entstandene Niederschlag mit kochendem Alkohol extrahirt, welcher α-Oxychinophenol aufnimmt, es hinterbleibt das

γ-Oxycarbostyril, welches aus heisser HCl in schönen Nadeln krystallisirt und bei 320° noch nicht schmilzt. Ganz analog der β-Verbindung. Das Silbersalz ist sehr lichtbeständig. Die Lösung der Base in wässrigem Ammoniak färbt sich blau; in alkoholischem Ammoniak scheiden sich kleine, schwer lösliche, kupferglänzende Krystalle aus. PCl_5 führt die Base in αγ-Dichlorchinolin über. Mit HNO_2 entsteht eine Nitrosoverbindung. Rothe Nadeln (?). Sie zeigt die LIEBERMANN'sche Reaction nicht.

αγ-Dioxychinolinsulfosäure, γ-Oxycarbostyrilsulfosäure, $(HSO_3)C_9H_4(OH)_2N$ (107), entsteht durch Erhitzen der Orthoamidophenylpropiolsäure mit conc. H_2SO_4 auf 200—220°. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, sehr leicht in heissem löslich. Zersetzt sich noch nicht bei 280° C. Das Baryt- und Silbersalz sind leicht löslich.

Nitroso-γ-Oxycarbostyril, $C_9H_6N_2O_3$ (108).

Darstellung: Zu einer Lösung des γ-Oxycarbostyrils in ganz verdünnter NaOH fügt man etwas mehr als 1 Mol. $NaNO_2$ und giesst sie nach und nach in kalte verdünnte H_2SO_4; der entstandene, ziegelrothe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Nitrosoverbindung bildet orangegelbe, kleine Prismen, die schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich sind. Schmp. 208° C. (Zersetzung). Mit conc. HCl gekocht entsteht Isatin und Hydroxylamin. Mit Zn

und Eisessig reducirt entsteht Acetyldioxytetrahydrochinolin. Mit $SnCl_2$ entsteht Trioxychinolin.

Die Carbonate der Alkalien und des Ammoniaks lösen es mit smaragdgrüner, Alkalien mit rothbrauner Farbe.

αγ-Acetyldioxytetrahydrochinolin (108).

Darstellung: Zinkstaub wird zu einer Lösung des γ-Nitrosooxycarbostyril in Eisessig bis zur Entfärbung unter Erwärmen zugesetzt. Die heisse Lösung wird filtrirt und mit dem gleichen Volumen heissen Wassers versetzt; beim Erkalten enthält die Lösung lange, farblose, atlasglänzende Nadeln der Hydrobase.

Die Verbindung ist, wenn trocken, luftbeständig, feucht entsteht ein violettrother Farbstoff, der durch Reduction wieder in die Muttersubstanz übergeführt wird. In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist sie schwer löslich, ziemlich leicht in warmem Eisessig; wenig Alkali löst sie mit violetter, überschüssiges mit blauer Farbe. Säuren fällen sie wieder aus, in anfangs röthlichen Flocken, die nach und nach weiss werden.

α-Dioxychinolin (?), Oxycarbostyril, $C_9H_5\overset{\alpha}{O}H\cdot N\cdot OH$ (109), ist das Nebenprodukt des Carbostyrils bei der Reduction des Orthonitrozimmtsäureäthers. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das Carbostyril. Aus heissem Wasser krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen und sublimirt in Nadeln. Schmp. 190·5° C. Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung der Base mit einigen Tropfen HNO_3 entsteht eine charakteristische, intensive Rothfärbung. Concentrirte HNO_3 erzeugt Nitroprodukte, Brom, Bromprodukte. HCl und Zn-Staub, Sn und Eisessig reduciren es zu Carbostyril. Natriumamalgam erzeugt ein hochschmelzendes Condensationsprodukt. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz entsteht Aethyloxycarbostyril. In alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ oxydirt geht die Base in Orthonitrobenzoesäure über.

Das Oxycarbostyril ist eine starke, einbasische Säure, welche Carbonate zersetzt. Die Alkalisalze sind leicht löslich. Schwermetalle bilden unlösliche Niederschläge. Das Eisenoxydsalz ist intensiv violett braun, das Oxydulsalz ziegelroth gefärbt.

Das Bariumsalz, $(C_9H_6NO_2)_2Ba$, krystallisirt in haarförmigen, verfilzten, weissen Nadeln.

Aethyloxycarbostyril, $C_9H_6(C_2H_5)NO_2$, wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz des Oxycarbostyrils erhalten, krystallisirt aus einer Mischung von Aether und Ligroin in langen, prachtvollen, dicken Prismen und destillirt unzersetzt. Schmp. 73° C. Es ist in Wasser unlöslich und mit diesem nicht flüchtig. Durch saure Reductionsmittel bildet es Carbostyril.

Salze: Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}NO_2\cdot HCl$, ist sehr hygroscopisch und wird durch Einleiten von HCl-Gas in eine ätherische Lösung dargestellt.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NO_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt gut.

α:(?)-Oxychinophenol, $(OH)C_9H_5(\overset{\alpha}{O}H)N$ (110). Beim Schmelzen des γ-Chlor- oder Bromcarbostyril mit KOH entsteht neben γ-Oxycarbostyril ein in Alkohol lösliches Isomeres; dieses wird aus heissem Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt. Es stellt weisse, concentrisch gruppirte Nadeln dar und schmilzt bei 189° C. Die Stellung des einen Hydroxyls im Benzolkern ist unbestimmt.

Silbersalz, $C_9H_6AgNO_2$; ein in Wasser unlösliches, krystallinisches, weisses Silbersalz von grosser Lichtbeständigkeit.

β·γ·α-Trioxychinolin, βγ-Dioxycarbostyril, $C_9H_4(\overset{\beta\gamma\alpha}{O}H)_3N$ (111).

Darstellung: Nitroso-γ-Carbostyril wird bis zur vollständigen Lösung mit in conc. HCl gesättigter Zinnchlorürlösung übergossen, dabei geräth das Gemenge ins Sieden; hierauf fällt nach dem Zufügen eines gleichen Volumens conc. HCl beim Erkalten ein farbloses Zinndoppelsalz aus. Dieses wird mit conc. HCl gewaschen, in Wasser suspendirt und mit H_2S zerlegt Die von SnS abfiltrirte Lösung wird zum Sieden erhitzt und bis zum Erkalten ein rascher O-Strom hindurchgeleitet, während dessen scheidet sich die Trioxybase aus.

Das βγ-Dioxycarbostyril krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, ist schwer

löslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol und geht beim Erhitzen auf 260° C. in einen braunen Körper über, der bei 310° noch nicht schmilzt. Durch Fe_2Cl_6 entsteht Chinisatinsäure, d. i. Orthoamidophenylglyoxylameisensäure, $C_6H_4(NH_2)CO \cdot CO \cdot COOH$. Verdünnte Alkalien lösen mit blauer Farbe, diese verschwindet bald an der Luft, und es scheidet sich ein violetter Niederschlag aus. Versetzt man eine Aether-Alkohollösung der Base mit wenigen Tropfen NaOH, so fällt ein tiefblauer, flockiger, gelatinöser Niederschlag.

1-Methylchinolin, SKRAUP's Orthotoluchinolin, $\overset{1}{C}H_3C_9H_6N$ (112), wird aus Orthotoluidin, o-Nitrotoluol, Glycerin und H_2SO_4 wie das Chinolin dargestellt, s. 4-Methylchinolin. Eine schwach gelbliche Flüssigkeit, stark lichtbrechend, ohne Einwirkung auf Lakmuspapier, von brennendem Geschmack, riecht ebenso wie Chinolin; schwer löslich in Wasser. Siedep. 247·3—248·3 bei 751·3 Millim. Druck, spec. Gew. bei 0° = 1·0852, bei 20° = 1·0734, bei 50° = 1·0586. Erstarrt nicht in einem Gemisch von fester CO_2 und Aether. Durch Oxydation mit KMnO entsteht Chinolinsäure.

Salze: Chlorhydrat, $C_{10}H_9NHCl + 2\frac{1}{2}H_2O$; durch Verdunsten der alkoholischen Lösung der Base mit HCl über H_2SO_4 gut ausgebildete, strahlig angeordnete Prismen; sehr flüchtig ohne erhebliche Zersetzung. Saures Sulfat, $C_{10}H_9NH_2SO_4$, entsteht auf Zusatz von conc. H_2SO_4 zu einer Lösung der Base im doppelten Volumen Alkohol; schneeweisse Prismen; in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$, auf Zusatz von $PtCl_4$ zu einer Lösung in verdünnter HCl. Gut ausgebildete, dunkelorangegelbe Prismen, weit schwieriger löslich, als das entsprechende Chinolindoppelsalz. Pikrat, $C_{10}H_9NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$; auf Zusatz einer kochenden, in der Kälte gesättigten Lösung der Pikrinsäure zu einer heissen, weingeistigen Lösung der Base fallen nach und nach intensiv schwefelgelbe Blättchen; schwer löslich in Aether und Benzol. Schmp. 200° C. Jodmethylat, $C_{10}H_9NCH_3J$; beim Erhitzen der Base mit überschüssigem CH_3J im geschlossenen Rohr bei 100° C. Gelbe Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether; Aetzkali scheidet in der Kälte ein fast farbloses Oel ab, s. CLAUS u. HIMMELMANN, B. B. 1880, pag. 2045.

4-Methylchinolin, SKRAUP's Metatoluchinolin, $\overset{4}{C}H_3C_9H_6N$ (113).

Reactionsmischung: 42 Grm. Metatoluidin, 27 Grm. Metanitrotoluol, 100 Grm. Glycerin und 90 Grm. conc. H_2SO_4; Operationsweise wie beim Chinolin. Ausbeute 70%. Die Base ist eine stark lichtbrechende, schwach gelbliche Flüssigkeit; bei 20° C. noch nicht fest. Siedep. unter 747 Millim. Druck, 259·7 corr. Spec. Gew. bei 0° = 1·0839, 20° = 1·0722, 50° = 1·0576.

Salze: Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Auf Zusatz von $PtCl_4$ zu einer heissen Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisiren orangegelbe, glänzende Prismen aus; bei 100—110° C. entweicht das Krystallwasser.

Salzsaures Salz, grosse, wasserhelle Prismen, schwer von der Mutterlauge zu trennen, daher nicht analysirt worden. Ein mit der Salzlösung befeuchtetes Papier färbt sich schön carminroth.

Ein schwefelsaures Salz ist erhalten worden auf Zusatz von 1 Cbcm. conc. H_2SO_4 zu 2·7 Cbcm. Base in 5 Cbcm. Alkohol. Die analytischen Daten weisen auf ein Gemisch von neutralem und saurem Sulfat hin.

Sulfat, $(C_{10}H_9N)_2(H_2SO_4)_3$, entsteht beim Vermischen von 2·3 Cbcm. Base mit 1·1 Cbcm. conc. H_2SO_4; dünne Nädelchen, wasserhaltig, leicht verwitternd; die Formel gilt für das bei 100° getrocknete Salz.

Das Pikrat bildet mikroscopische Prismen, intensiv gelb. Schmp. 206—207° uncorr.

Jodmethylat, $C_{10}H_9N \cdot CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$. Darstellung beim 3-Toluchinolin angegeben; aus verdünntem Alkohol in langen, spröden, lichtgelben Nadeln.

Jodmethylat, $C_{10}H_9NCH_3J$, scheidet sich nach zweitägigem Stehen in schwach gelblichen Prismen ab, wenn eine ätherische Lösung der Base mit Jodmethyl in einem Rohr eingeschlossen wird.

3-Methylchinolin, SKRAUP's Paratoluchinolin, $(CH_3)C_9H_6N$ (114).

Entsteht aus 1:4-Nitrotoluol und 1:4-Amidotoluol. Löslichkeitsverhältnisse und sonstige Eigenschaften wie bei der 1-Base; erstarrt ebenfalls nicht. Siedepunkt bei 745 Millim. Druck 257·4—258·6° C. Spec. Gew. bei 0° = 1·0815, bei 20° = 1·0681, bei 50° = 1·0560. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Chinolinsäure.

Salze: Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$. In der Kälte fällt ein schwach gelblicher, krystallinischer Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt in lichtgelben, haarfeinen Prismen erscheint; das Krystallwasser entweicht bei 120° C. vollständig. Saures Sulfat, $C_{10}H_9NH_2SO_4 + H_2O$. Darstellung und Verhalten genau wie das des Orthosalzes; verliert nach längerem Stehen über H_2SO_4 das Krystallwasser; weisse Prismen. Chlorhydrat, $C_{10}H_9NHCl + \frac{1}{2}H_2O$, wie das Orthosalz dargestellt; verfilzte Nadeln, die schwer von der Mutterlauge zu trennen. Pikrat, $C_{10}H_9NC_6H_2OH(NO_2)_3$, wie das Orthopikrat ausgefällt als ein Pulver von schön gelber Farbe, schwerer löslich als die Ortho-Doppelverbindung in Alkohol, in Aether und Benzol spärlich. Schmp. 229° C.

3·αβγ-Methyltrichlorchinolin, Paratoluchinolintrichlorid, $\overset{3}{C}H_3C_9H_3\overset{\alpha\beta\gamma}{Cl_3}N$, haben RÜGHEIMER und HOFFMANN (Berl. Ber. Bd. 17, pag. 739) durch Behandeln der Malon-p-toluidsäure mit PCl_5 erhalten. Lange Nadeln. Schmp. 134° C.

α-Methylchinolin, Chinaldin, $C_9H_6(\overset{\alpha}{C}H_3)N$, wurde von DOEBNER und MILLER aus Anilin, Nitrobenzol, Glycol und H_2SO_4 zuerst dargestellt. Man kennt jetzt viele Entstehungsweisen desselben (115).

1. Erhitzen von Anilin, Nitrobenzol, conc. H_2SO_4 mit Glycol, Aldehyd, Paraldehyd, Crotonaldehyd, Acetal und Milchsäure. 2. Vermischen der wässrigen Lösung des salzsauren Anilins mit Aldehyd, Stehenlassen in der Kälte und Schmelzen des salzsauren Salzes einer entstandenen, festen Base mit Chlorzink. Aldehyd kann durch Paraldehyd, Acetal, Aldol und andere Aldehyd liefernde Substanzen ersetzt werden. Technische Darstellung. 3. Reduction des Orthonitrobenzylidenacetons mit $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung. 4. Kochen des Orthonitrocinnamylacetessigesters mit $SnCl_2$. 5. Behandeln eines Gemisches von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton mit Natronlauge bei gelinder Wärme. 6. Schmelzen von Anilin und Milchsäure mit Chlorzink. 7. Erhitzen des γα-Oxymethylchinolin mit Zinkstaub.

Darstellung: Ein Gemisch von $1\frac{1}{2}$ Thln. Paraldehyd, 1 Thl. Anilin und 2 Thle. roher HCl werden mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das salzsaure Chinolin wird zersetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Dem Destillat wird die Base durch Aether entzogen (116).

Diese stellt eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit dar von schwachem Chinolingeruch. Siedep. 238—239° C. Sie kommt im Steinkohlentheer in ziemlicher Menge vor (20—25%), kann aber durch Fractioniren nicht gewonnen werden. Mit HNO_3 oxydirt entsteht Nitrochinolincarbonsäure, $C_9H_5(NO_2)(\overset{\alpha}{C}OOH)N$, mit $KMnO_4$ Acetanthranilsäure, $C_6H_4\begin{cases}NHCOCH_3\\COOH\end{cases}$, und mit CrO_3 und H_2SO_4 α-Chinolincarbonsäure = Chinaldinsäure, $C_9H_6(\overset{\alpha}{C}OOH)N$ (Ber. 15, pag. 3075).

Salze: Das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, Acetat krystallisiren gut und sind leicht löslich. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$; lange, orangerothe Prismen, weniger löslich als das Chinolinplatinsalz. Golddoppelsalz, $C_{10}H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$; gelber, krystallinischer Niederschlag. Pikrat, $C_9H_6(\overset{\alpha}{C}H_3)N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$; hellgelbe Krystalle. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol reichlich löslich. Bichromat, $[C_9H_6(\overset{\alpha}{C}H_3)N]_2Cr_2O_7H_2$; ausserordentlich schöne, gelbrothe Nadeln. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leicht löslich. Jodmethylat, $C_{10}H_9NCH_3J$, wird durch Erwärmen von 1 Mol. Chinaldin und 1 Mol. CH_3J bei Wasserbadtemperatur gewonnen und krystallisirt aus

heissem Alkohol in citronengelben, zolllangen Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Schmp. 195° C. KOH erzeugt in der Wärme einen rothen Farbstoff. Ber. 16. 1851. Jodäthylat, $C_{10}H_9NC_2H_5J$; strohgelbe Nadeln, zersetzt sich beim Erhitzen auf 226° C.

Tetrahydrochinaldin, $C_{10}H_{13}N$ (117), hat JACKSON zuerst durch Reduciren des Orthonitrophenyläthylketon dargestellt (118).

Darstellung: 1 Thl. Chinaldin, 2 Thle. conc. HCl und überschüssiges Sn werden mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; die heisse Lösung wird vom Sn abgegossen und mit H_2S entzinnt, filtrirt, neutralisirt und aus ihr die Hydrobase durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Diese bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die unzersetzt siedet, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Siedep. 246—248° C. bei 709 Millim. Druck, 243—246° C. bei 699 Millim. Druck.

Reactionen: Charakteristisch ist die blutrothe Färbung, hervorgerufen in den wässrigen Salzlösungen der Hydrobase durch Oxydationsmittel wie Fe_2Cl_6, CrO_3, $FeCy_6K_4$. Salpetrige Säure erzeugt eine gelbe Nitrosoverbindung.

Salze: Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}N$, HCl, bildet hübsche Nadeln. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$, bildet hellgelbe Nadeln. Soweit andere Salze untersucht worden sind, krystallisiren dieselben und lösen sich grösstentheils leicht in Wasser.

Methylhydrochinaldin, $C_{10}H_{12}NCH_3$ (119), bildet sich beim Erwärmen der Hydrobase mit CH_3J und ist eine farblose Flüssigkeit. Siedep. 245—248° C. bei 708 Millim. Druck. Mit Benzotrichlorid und Chlorzink erwärmt, entsteht ein smaragdgrüner Farbstoff.

Salze: Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$, ist in Wasser schwer löslich.

α-Benzylidenmethylchinolin, Benzylidenchinaldin, $C_9H_6N - CH = CH - C_6H_5$ (120). Dieses Condensationsprodukt haben JACOBSEN und REIMER durch Erhitzen von Benzaldehyd oder Benzalchlorid und Chinaldin mit Chlorzink gewonnen. Die Schmelze wird in conc. HCl gelöst und in Wasser eingegossen. Es scheidet sich das Chlorhydrat aus, welches mit Ammoniak zerlegt wird. Die feste Base ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, CS_2 und $CHCl_3$. Nadeln. Schmp. 99—100° C. Unzersetzt sublimirbar. Mit Br entsteht ein Additionsprodukt. Sämmtliche Salze sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Salze: Chlorhydrat, feine, gelbliche Nadeln. Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Pikrat, $C_{17}H_{13}NC_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$; feine, röthlichgelbe Nadeln. Schwer löslich auch in siedendem Wasser.

Dibrombenzylidenchinaldin, $C_9H_6N - CHBr - CHBr - C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung eines Moleküls Brom auf die Base in CS_2-Lösung. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, irisirenden Blättchen. Schmp. 173—174° C.

Chinophtalon, JACOBSEN's und REIMER's Chinolingelb,

$C_9H_6N - \overset{\alpha}{C}H = C_2O_2 = C_6H_4$ (120).

Darstellung: 1 Mol. Chinaldin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid werden mit Chlorzink auf 200° erhitzt. Die Schmelze löst man zur Beseitigung unangegriffener Base und Säure bei 100° in conc. H_2SO_4 und giesst dann in die 20fache Menge Wasser. Der ausgeschiedene Farbstoff wird zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Goldgelbe, sublimirbare Nadeln. Schmp. 234—235° C. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol und Eisessig. Rauchende Salzsäure bewirkt bei 240° C. Spaltung in Chinaldin und Phtalsäure. Das Chinophtalon färbt ohne Beize Seide und Wolle lebhaft gelb.

TRAUB hat aus Cinchoninchinolin ein β-Phtalon dargestellt, welches bei 235° C. schmilzt und sonst in seinen Eigenschaften dem oben beschriebenen Phtalon ganz analog erscheint. Doch muss das Experiment lehren, welches Methylchinolin im Cinchoninchinolin die Bildung bewirkt hat.

γα-Oxymethylchinolin, γ-Oxychinaldin, $C_9H_5\overset{\alpha}{C}H_3\overset{\gamma}{O}HN$ (122) (Ber. 17, pag. 541).

Darstellung: Man erhitzt gleiche Moleküle Acetessigester und Anilin unter Luftabschluss einige Stunden auf 120° und trägt das Produkt (Anilacetessigsäure) in conc. H_2SO_4 ein und lässt längere Zeit stehen. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser und genauem Neutralisiren unter steter Kühlung mit Natronlauge, fällt die Base als dicker Niederschlag aus. Durch öfteres Lösen desselben in verd. H_2SO_4 und Neutralisiren mit Alkali wird sie rein weiss erhalten.

Die Oxymethylbase ist schwer löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmp. 222° C. Vorsichtig erhitzt destillirt sie unzersetzt. Mit Zinkstaub erhitzt wird sie zu Chinaldin reducirt. Sie bildet mit Basen und Säuren Salze. CO_2 fällt sie aus ihrer alkalischen Lösung. Ihr Chlorhydrat krystallisirt in sehr schönen Nadeln, das durch Kochen mit Wasser zerlegt wird. Ihr Sulfat, Chloroplatinat und Natronsalz zeichnen sich durch schöne Krystallformen aus.

1αβ-Dimethyloxychinolin, Orthotolu-γ-oxychinaldin, $\overset{1}{C}H_3C_9H_4\overset{\alpha}{C}H_3\overset{\gamma}{O}HN$, entsteht durch Einwirkung von conc. H_2SO_4 auf Orthotoluidin und Acetessigester (Ber. 17, pag. 542) dem γ-Oxychinaldin ganz ähnlich. Schmp. 185° C.

3αγ-Dimethyloxychinolin, Paratolu-γ-oxychinaldin, $\overset{3}{C}H_3C_9H_4\overset{\alpha}{C}H_3\overset{\gamma}{O}HN$. Schmp. 245° C. Entsteht wie die Orthoverbindung (Ber. 17, pag. 542).

β-Naphto-γ-oxychinaldin, $C_{14}H_{11}NO$, aus β-Naphtylamin, Acetessigester und Schwefelsäure (Ber. 17, pag. 542). Schmp. 200° C. Bei hoher Temperatur unzersetzt destillirbar. Nadeln. Mit Zn-Staub erhitzt entsteht Naphtochinaldin.

Cyanine nennt man Farbstoffe, welche bei der Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch gleicher Moleküle von Chinolinalkyljodid und irgend einem Methylchinolinalkyljodid unter Austritt eines Moleküls Jodwasserstoffsäure und sehr wahrscheinlich eines Moleküls Wasserstoff entstehen nach folgender Gleichung:

$$C_9H_7N\cdot(XJ) + C_{10}H_9N(YJ) = C_{19}H_{13}N_2(XYJ) + HJ + H_2.$$

X und Y bedeuten hier beliebige Alkylradikale (180). Das erste Cyanin war von WILLIAMS (181) aus Chinolinamyljodid dargestellt worden. Dieses war aus Cinchoninchinolin gewonnen worden, welches, wie ihm nicht bekannt war, Lepidin enthielt. HOFMANN (182) hat den Farbstoff genauer untersucht und schloss, dass er ein Condensationsprodukt zweier homologer Chinolinalkyljodide sei. In jüngster Zeit haben W. SPALTEHOLZ und HOOGEWERFF und v. DORP (180) durch Darstellung verschiedener Cyanine nach obiger Gleichung HOFMANN's Ansicht bestätigt.

Dimethylcyaninjodid, $C_{21}H_{19}N_2J$, entsteht aus Chinolinmethyljodid und Lepidinmethyljodid (183). Feine, grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmp. 291° C. Wenig löslich in Wasser mit rothblauer Farbe, die durch Einleiten von CO_2 verschwindet und beim Stehen an der Luft wieder erscheint. Es löst sich in Säuren mit gelber Farbe und wird von Ammoniak unverändert wieder ausgeschieden. Chloroform und Aceton lösen es wenig, Benzol und Aether fast gar nicht.

Diäthylcyaninjodid, $C_{23}H_{23}N_2J$. Chinolinäthyljodid und Lepidinäthyljodid (183). Grüne, glänzende Prismen. Schmp. 271—273.

Diäthylcyaninjodid, $C_{23}H_{25}N_2J + \frac{1}{2}H_2O$(?). Aus Chinolinäthyljodid und Chinaldinäthyljodid (184). Rhombische Prismen und zugeschärfte Tafeln von glänzender, cantharidengrüner Farbe.

Diisoamylcyaninjodid, $C_{28}H_{35}N_2J$, hat HOFMANN aus Chinolinjodisoamylat erhalten (185). Orthorhombische, cantharidengrüne Tafeln.

Cyanin, $C_{30}H_{39}N_2J$, stellte HOFMANN aus Lepidinisoamyljodid dar (186). Glänzende, metallgrüne Prismen, die beim Erhitzen in Amylen, Isoamyljodid und Lepidin zerfallen.

Es sind ferner Cyanine aus Chinolinalkyljodiden und 3-Toluchinolinalkyljodiden dargestellt worden (183).

γ-Methylchinolin. WILLIAMS' Lepidin, WEIDEL's Cincholepidin, $C_9H_6(CH_3)N$, (123) wurde von WILLIAMS zuerst durch Destillation des Cinchonins mit Kali erhalten.

WEIDEL erhielt es bei der Destillation der salzsauren Tetrahydrocinchoninsäure mit der 30fachen Menge Zinkstaub in einer Ausbeute von 58%.

Darstellung: Nach der besten Vorschrift von HOOGEWERFF und VAN DORP destillirt man 3 Thle. Cinchonin mit 10 Thln. Bleioxyd aus einer Eisenretorte. Aus der Fraction 230—300° C. solirt man das Lepidin als saures Sulfat, welches aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch Kali zerlegt wird (1 Kilo Cinchonin giebt 35 Grm. Lepidin) (123).

Die flüssige Base löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, besitzt einen brennenden Geschmack und einen chinolinartigen Geruch. Bildet mit $2H_2O$ ein Hydrat. Siedep. 256·8° C.; 256—258°; 261—263° C. Bei der Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4 entsteht Cinchoninsäure, mit $KMnO_4$ Methylpyridindicarbonsäure, zuletzt Pyridintricarbonsäure.

Salze: Chlorhydrat, $C_{10}H_9NHCl$; Nadeln. Nitrat, $C_{10}H_9NHNO_3$, feine Prismen. Saures Sulfat, $C_{10}H_9N \cdot H_2SO_4$; Nadeln, welche in Alkohol schwer löslich sind; es entsteht auf Zusatz von H_2SO_4 zur alkoholischen Lösung der Base. Bichromat, $(C_{10}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$, fällt zuerst als Harz, das durch Umrühren krystallinisch wird. Goldgelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Pikrat, $C_{10}H_9N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$, kleine, gelbe Nadeln, beim Vermischen der warmen, alkoholischen Lösung der Säure und der Base. Schmp. 207—208° C. Tartrat, $C_{10}H_9N \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$, analog dem vorigen Salz bereitet, verharzt auf dem Wasserbade. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$, ist in heissem Wasser und heisser HCl löslich. Prismenförmige Nadeln von starkem Glanz und gelbrother Farbe. Triklin. WILLIAMS und HOOGEWERFF und VAN DORP fanden 2 Mol. Krystallwasser. Golddoppelsalz, $C_{10}H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Löslichkeit analog der Pt-Verbindung. Lichtgelbe, glänzende, anscheinend monokline, prismenförmige Nadeln. Schmp. 188—190° C. Zersetzung tritt beim längeren Erwärmen auf 100—110° C. ein. Silberdoppelsalz, $(C_{10}H_9N)_2AgNO_3$, entsteht durch Erwärmen der Base mit verdünnter Silbernitratlösung. Weisse Nadeln, welche schon auf dem Wasserbade schmelzen (123).

Jodisoamylat, $C_{10}H_9N \cdot C_5H_{11}J$.

Dilepidin, $C_{20}H_{18}N_2$, erhielt WILLIAMS bei der Einwirkung von 10% Natriumamalgam auf Lepidin in der Siedhitze. Eine Flüssigkeit. Das Nitrat, $C_{20}H_{18}N_2 \cdot HNO_3$, krystallisirt in scharlachrothen Krystallen (126).

Lepamin, $C_{20}H_{32}N_2$ (124), wird nach WILLIAMS gewonnen, wenn das bei der Darstellung des Jodisoamylats neben diesem entstehende, in Wasser unlösliche Produkt längere Zeit mit Alkalien gekocht wird. Es ist eine Flüssigkeit. Siedep. 275° C. Dampfdichte = 10·4 (ber. = 10·4). Jodäthyl giebt eine ölige Substanz, welche mit Kali destillirt eine flüssige Base liefert.

Chlorhydrat, $C_{20}H_{32}N_2 \cdot (HCl)_2$; schwer löslich. Schmp. unter 100°.

Platindoppelsalz, $[C_{20}H_{32}N_2 \cdot (HCl)_2]PtCl_4$; klebriger, zersetzlicher, in Alkohol löslicher Niederschlag.

Nitrolepidin, $C_9H_5(CH_3)(NO_2)N$ (125), wird dargestellt wie das Nitrochinolin. Rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Schmp. 125—127° C.

Platindoppelsalz, $[C_{10}H_8(NO_2)N \cdot HCl]_2PtCl_4$.

Amidolepidin, $C_9H_5(CH_3)(NH_2)N$ (125), ist das Reductionsprodukt des Nitrolepidins mit Sn und HCl. Schmp. 74° C. Es löst sich in verdünnten Säuren

mit gelber Farbe. In Wasser ziemlich leicht löslich. In verdünnter H_2SO_4 gelöst giebt es mit Kaliumbichromat eine dunkelrothe Färbung.

Platindoppelsalz, $[C_{10}H_8(NH_2)N \cdot HCl]_2PtCl_4$, ist in kalter, verdünnter HCl löslich.

Iridolin, $C_{10}H_9N$ (127), fand WILLIAMS im Steinkohlentheer; es siedet bei 252—257° C. Spec. Gew. = 1·072 bei 15° C. Es wird wohl mit dem Lepidin identisch sein.

Cryptidin, Dimethylchinolin (?), $(CH_3)_2C_9H_5N$ (128). Nach LEEDS wird Xylidinacroleïn in kleinen Portionen destillirt, das gesammelte Destillat durch Filtriren durch ein nasses Filter von Wasser getrennt und auf 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Zur Reinigung wird das salzsaure Salz dargestellt; die dicke, übelriechende Mutterlauge wird abgegossen. Die Krystalle werden durch Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt, in wenig Wasser wieder gelöst, filtrirt und die Lösung zur Krystallisation gebracht; dieses Verfahren wird bis zur völligen Reinheit der Substanz wiederholt. Man zersetzt nun mit wenig Kalilauge, wäscht das Oel mit Wasser, filtrirt, trocknet bei 100° C. und destillirt. Siedep. 270°. WILLIAMS fand im Steinkohlentheer ein Cryptidin. Siedep. 275° C.

Salze: Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}NHCl$, feine, dünne, farblose, tafelförmige Krystalle, die unter theilweiser Zersetzung sublimirbar sind.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$, feine, gelbe Krystalle.

3:2 oder 3:4-Dimethylchinolin, $C_9H_5(CH_3)_2N$, hat BEREND nach SKRAUP's Methode aus Orthoxylidin 1:2:3 dargestellt. Eine gelbliche Flüssigkeit. Siedepunkt 273—274° C. Mit rauchender H_2SO_4 behandelt entsteht eine Sulfosäure, welche bei 265—266° schmilzt und in der Kalischmelze eine mit Wasserdämpfen flüchtige Oxybase liefert.

Salze: Das Chloroplatinat und das neutrale Sulfat sind denjenigen des 3-Toluchinolin ganz analog. (S. Berl. Ber. Bd. 17 Juliheft.)

Dimethylchinolin, α:1-Orthomethylchinaldin DÖBNER's, $(\overset{1}{C}H_3)C_9H_5(\overset{\alpha}{C}H_3)N$ (129).

Darstellung: Wird in gleicher Weise wie das Chinaldin aus Orthotoluidin und Paraldehyd gewonnen. Siedep. 252° C. Farblose Flüssigkeit, die sich am Licht bräunt, in Wasser wenig löslich, sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt und sich in Alkohol und Aether leicht löst.

Salze: Bichromat, $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$, krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es leicht löslich ist, in orangegelben Prismen. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$, bildet hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Hydroverbindung, $CH_3C_{10}H_{12}N$, bildet sich wie das Hydrochinaldin; farblose Flüssigkeit; Siedep. 260—262° C. Fe_2Cl_6 erzeugt in ihren Salzlösungen blutrothe Färbung.

Salze: Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}NHCl$; Nadeln; in HCl schwer löslich. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$; braunrothe, runde Aggregate ganz feiner, concentrisch gruppirter Nadeln. Methylverbindung, $C_{11}H_{14}NCH_3$, entsteht durch Erwärmen der Base mit CH_3J u. s. w. Siedep. 242—245° C.

α3-Dimethylchinolin, Paramethylchinaldin, $(\overset{3}{C}H_3)C_9H_5(\overset{\alpha}{C}H_3)N$ (130), wird aus Paratoluidin und Paraldehyd gewonnen. Grosse, farblose, mehrere Centimeter lange, rhombische Prismen. Schmp. ca. 60° C. Siedep. 266—267° C. Die Base riecht ausgesprochen nach Anis, ist in heissem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Salze: Das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat und Acetat sind in Wasser leicht löslich. Bichromat, $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$; eigelbe, lange Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$; fast farblose, feine Nadeln, die in kaltem Wasser sich nicht, in heissem schwer lösen. Hydrobase, $CH_3C_{10}H_{12}N$. Darstellung wie die der Orthohydrobase; farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedep. 267° C.

Wasser löst sie schwer, Alkohol und Aether leicht. In den Salzlösungen der Base ruft Fe_2Cl_6 eine rothe Färbung hervor.

α4-Dimethylchinolin, Methylchinaldin, $(\overset{4}{C}H_3)C_9H_5(\overset{\alpha}{C}H_3)N$ (131). Darstellung bei den isomeren Basen angegeben. Farblose Nadeln. Schmp. 61° C. Siedep. 264—265° C.; in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Salze: Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat leicht löslich. Bichromat, $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen, orangerothen, derben Nadeln. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, hellgelbe, zu Büscheln gruppirte Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind.

β-Aethylchinolin, $C_9H_6(\overset{\beta}{C_2}H_5)N$ (132). Die Darstellung aus Chloräthylchinolin entspricht ganz derjenigen des Chinolins aus Dichlorchinolin. Die Base verhält sich ähnlich dem Chinolin. Siedepunkt noch nicht festgestellt.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, wird aus sehr verd. HCl umkrystallisirt; in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Die aus Wasser gewonnenen kurzen, orangegelben Krystalle scheinen Krystallwasser zu enthalten.

αβ-Chloräthylchinolin, $C_9H_5 \cdot \overset{\beta}{C_2}H_5\overset{\alpha}{Cl}N$ (132). Wird wie das Dichlorchinolin durch Einwirkung von PCl_5 auf Aethylhydrocarbostyril erhalten, mit der Modification, dass man die Flüssigkeit vor dem Uebertreiben mit Wasserdampf mit Soda neutralisirt. Die Aethylbase ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich. Schmp. 72—73° C. Sie ist eine schwache Base. Das schön krystallisirende Platinsalz ist in Alkohol leicht löslich und wird durch heisses Wasser zersetzt.

Aethylcarbostyril, αβ-Oxyäthylchinolin, $C_9H_5(\overset{\alpha}{O}H)(\overset{\beta}{C_2}H_5)N$ (132). Diese Verbindung verbleibt bei der Darstellung des Chloräthylchinolins nach dem Abtreiben mit Dampf als krystallinischer Rückstand, der aus heisser, verd. HCl gereinigt wird. Schmp. 168° C. Das Platinsalz wird durch Wasser zersetzt.

Dispolin, $C_{11}H_{11}N$ (133), ist eine ölige Base, welche WILLIAMS aus dem Cinchonindestillat isolirte. Siedep. (?)° C. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$.

Tetrachlordispolin, $C_{11}H_7Cl_4N$ (134); als solches wird ein von ZORN Tetrachlorkryptidin genanntes Chlorirungsprodukt des Hydrocinchonins in salzsaurer Lösung angesprochen. Von dem gleichzeitig entstehenden Hexachlorhydrocinchonin wird es durch alkoholfreien Aether getrennt, worin dieses sich nicht löst. Feine Nadeln. Schmp. 135° C. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Tetrachinolin, $C_{12}H_{13}N$.
Pentachinolin, $C_{13}H_{15}N$.
Isolin, $C_{14}H_{17}N$.
Ettidin, $C_{15}H_{19}N$.
Validin, $C_{16}H_{21}N$.
Diese fünf flüssigen Basen hat WILLIAMS bei der trocknen Destillation des Cinchonins erhalten und durch Ueberführen in ihre Platinsalze getrennt (135).

3-Phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_6N$ (136). Stellte LA COSTE nach SKRAUP's Methode aus Paraamidodiphenyl, Nitrobenzol u. s. w. dar. Die nach dem Verjagen des Nitrobenzols alkalisch gemachte Flüssigkeit wird mit Aether ausgezogen und der nach dem Verdunsten desselben verbleibende Rückstand aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Die Phenylbase bildet farblose, zu Rosetten vereinigte rhombische Tafeln. Schmp. 108—109° C. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und soll bei hoher Temperatur unzersetzt destilliren. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

Das salzsaure Salz bildet eine harzartige Masse.

Platindoppelsalz, $[C_9H_6(C_6H_5)NHCl]_2PtCl_4$; orangegelbes, krystallinisches Pulver.

α-Phenylchinolin, $C_9H_6(\overset{\alpha}{C_6}H_5)N$ (137), wurde zuerst von DÖBNER und von MILLER durch Erwärmen von Zimmtaldehyd, Anilin und rauchender HCl auf 200—220° C. dargestellt. GRIMAUX gewann es durch Erhitzen eines Gemisches Zimmtaldehyd, Anilin, Nitrobenzol und H_2SO_4. FRIEDLÄNDER und GÖHRING bereiteten es nach folgender Methode:

Man erwärmt eine Lösung von Orthoamidobenzaldehyd und etwas überschüssigem Acetophenon in verdünntem Alkohol kurze Zeit mit einigen Tropfen Natronlauge. Das überschüssige Acetophenon und der Alkohol werden verjagt und durch NaOH aus der rohen angesäuerten Lösung die Base gefällt, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

Zolllange, seideglänzende Nadeln. Schmp. 84° C. Die Base ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Säuren löslich, hingegen fast unlöslich in Wasser und schwierig flüchtig mit Wasserdämpfen.

Salze: Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$; gekrümmte, gelbe Nadeln, in heissem Wasser kaum löslich. Bichromat, $C_{15}H_{11}N\cdot H_2Cr_2O_7$; sehr charakteristische, goldgelbe Blättchen.

β-Phenylchinolin, $C_9H_6(\overset{\beta}{C_6}H_5)N$ (138), entsteht nach FRIEDLÄNDER und GÖHRING, auf Zusatz von wenig Natronlauge zu einer Lösung von Phenylessigsäurealdehyd und Orthoamidobenzaldehyd in verdünntem Alkohol. Man reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren des ziemlich schwer löslichen, salzsauren Salzes aus verd. HCl von Zersetzungsprodukten des Phenylacetaldehyds. Natronlauge fällt die Base als farbloses, in der Kälte erstarrendes Oel.

Die Base löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Salze: Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}N\cdot HCl$; feine, weisse Nadeln. Schmp. ca. 93° C.

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$; feine, gelbe, in kaltem Wasser unlösliche Nadeln.

Flavolin, αγ-Phenylmethylchinolin, $C_9H_5\overset{\alpha}{C_6}H_5\overset{\gamma}{C}H_3N$ (139). Zu seiner Darstellung werden 2—4 Grm. Flavenol mit der 10fachen Menge Zn-Staub innig gemischt und bei dunkler Rothgluth destillirt; die übergegangene Base trennt man von Flavenol mit Natronlauge, nimmt sie in Aether auf, trocknet mit KOH und destillirt. Bei 360° geht ein hellgelbes Oel über, welches in der Kältemischung zu schönen, farblosen, viereckigen, dicken Tafeln erstarrt, die aus Ligroin zu reinigen sind. Schmp. 64—65° C. Geruch der Base in der Wärme an Chinolin erinnernd. Durch $KMnO_4$ geht sie in eine Methylchinolincarbonsäure über.

Salze: Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}NHCl$; krystallisirt aus einer Auflösung der Base in starker HCl in langen, farblosen Prismen. Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$; röthlichgelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser. Pikrat, schöne, gelbe Blättchen, äusserst schwierig löslich in siedendem Alkohol. Chromat, sehr schwer löslicher, gelbrother Niederschlag.

Mononitroflavolin, Orthonitrophenylmethylchinolin, $C_9H_5C_6H_4(NO_2)CH_3N$ (139). Ein röthlichgelber Körper, der neben anderen Nitroprodukten beim Digeriren des in der 10fachen Menge rauchender Salpetersäure gelösten Flavolins bei 20—60° C. erhalten wird. Reducirt man ihn mit Zink und Eisessig, so erhält man das bekannte Flavanilin.

Flavanilin, αγ-Orthoamidophenylmethylchinolin,
$C_9H_5(C_6\overset{\alpha}{H_4}NH_2)(\overset{\gamma}{C}H_3)N$ (140).

Darstellung: Man erhitzt mehrere Stunden Acetanilid mit Chlorzink auf 250—270° C. Die Rohschmelze wird mit HCl ausgekocht, und der Farbstoff durch Aussalzen unter Zusatz von etwas Natriumacetat abgeschieden und gereinigt. Auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali zur verdünnten, wässerigen Lösung des Flavanilinsalzes entsteht ein milchiger Niederschlag; nach kurzer Zeit finden sich in der Flüssigkeit lange, farblose Nadeln der freien Base.

Diese ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol. Aus Benzol gewinnt man sie in zolllangen, weissen Prismen. Schmp. 97° C. Die Base bräunt sich rasch an der Luft, ist bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig und gegen Reductionsmittel sehr beständig. Sie wird auch erhalten, wenn Orthoamidoacetophenon mit Chlorzink auf 230° C. erhitzt wird. In ihren einfach sauren Salzen bildet die Base rothgelbe Farbstoffe mit prächtiger, moosgrüner Fluorescenz. Salpetrige Säure verwandelt Flavanilin in Flavenol.

Salze: Zweifach salzsaures Salz, $C_{16}H_{14}N_2 2HCl$. Man löst die Base in verd. HCl und giesst die nicht zu verdünnte Lösung in conc. HCl; nach einiger Zeit fallen farblose Nadeln, die in Wasser unter Dissociation leicht löslich sind. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit etwas essigsaurem Natron und NaCl, so scheidet sich das einfach saure Salz in gelbrothen Prismen mit blaurothem Oberflächenschimmer ab.

Platindoppelsaz, $(C_{16}H_{14}N_2, 2HCl)PtCl_4$, entsteht auf Zusatz einer heissen Lösung der Base in conc. HCl zu einer siedenden Platinchloridlösung; schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Aethylflavanilin, Jodhydrat, $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)HJ$. Entsteht durch Erhitzen der Base mit Jodäthyl unter Druck bei 110° C. Der Röhreninhalt wird aus verd. JH umkrystallisirt. Lange, rubinrothe Nadeln. Ammoniak fällt Aethylflavanilin als farbloses Harz. Phenylflavanilin entsteht durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Anilin und etwas Benzoesäure.

Flavenol, $\alpha\gamma$-Orthooxyphenylmethylchinolin, $C_9H_5(\overset{\alpha}{C_6}H_4OH)\overset{\gamma}{C}H_3N$ (141).

Darstellung: Flavanilin wird in überschüssiger HCl gelöst und stark mit Wasser verdünnt, durch Eis gekühlt und mit einem geringen Ueberschuss von $NaNO_2$ versetzt. Man vertreibt durch einen kräftigen CO_2-Strom Spuren von salpetriger Säure und kocht rasch auf; sobald die N-Entwicklung aufgehört hat, versetzt man mit conc. HCl. Nach dem Erkalten scheidet sich salzsaures Flavenol in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln ab; man gewinnt durch Zersetzung desselben mit Ammoniak

das Flavenol, welches aus Alkohol sich in prächtigen, farblosen, irisirenden Blättchen abscheidet, die unzersetzt sublimiren. Schmp. 238° C. Diese Base ist sowohl saurer als auch basischer Natur, löst sich ohne Färbung in verdünnter Natronlauge, dagegen ist sie fast unlöslich in Ammoniak. Mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung oxydirt entsteht entweder Methylchinolincarbonsäure ($\gamma\alpha$) oder Picolintricarbonsäure. Mit Zinkstaub destillirt entsteht Flavolin.

Salze: Das Chlorhydrat und Sulfat sind krystallwasserhaltig. Das Platindoppelsalz ist schwer löslich; gelbe Nadeln. Die Alkalisalze sind intensiv gefärbt. Das Natronsalz bildet schöne, gelbe Blättchen, das Ammoniaksalz prächtige, goldgelbe Tafeln.

Acetylflavenol, $C_9H_5C_6H_4(OC_2H_3O)CH_3N$, wird erhalten durch einstündiges Kochen von Flavenol mit Essigsäureanhydrid; das Reactionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und mit Alkali neutralisirt; die ausgeschiedenen Flocken werden aus Alkohol umkrystallisirt. Lange, prächtige Nadeln oder schmale Blättchen. Schmp. 128° C.

1-Chinolinmonocarbonsäure, Orthochinolinbenzcarbonsäure, $(\overset{1}{CO}OH)C_9H_6N$ (142), wird neben der Metasäure beim Verseifen des rohen Cyanchinolins gewonnen, ebenso nach folgender

Darstellung: 9 Grm. o-Nitrobenzoesäure, 15 Grm. Amidobenzoesäure, 20 Grm. Glycerin und 25 Grm. H_2SO_4 werden 3 Stunden erhitzt. Entgegen dem der Darstellung der 3. und 4. Carbonsäure befolgten Verfahren wird die in Wasser gelöste Reactionsmasse mit $BaCl_2$ genau ausgefällt und das Filtrat von $BaSO_4$ auf dem Wasserbade bis zum dünnen Syrup eingedampft; nach längerem Stehen erscheinen feine Nädelchen der salzsauren Säure, welche sich durch Zusatz von Alkohol vermehren lassen. Ausbeute 3—4 Grm. Man krystallisirt wiederholt aus salzsäurehaltigem, sehr verdünnten Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. Da die salzsaure Carbonsäure durch Wasser nicht zersetzt wird, so theilt man eine Lösung derselben in zwei Theile;

der eine Theil wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis die sich ausscheidenden Nadeln völlig verschwinden und dann mit dem anderen Theile vereinigt. Die Flüssigkeit gesteht zu einem Brei weicher Nadeln, welche aus Wasser umkrystallisirt werden.

Die freie Säure scheidet sich aus concentrirten Lösungen wie die Benzoesäure in weissen, weichen, aus verdünnten Lösungen federartig verästelt anschiessenden Nadeln ab. Schmp. 186—187·5° C. Ohne Zersetzung sublimirbar. In kaltem Wasser und Alkohol ist sie merklich, in der Hitze leicht löslich. Alkalien und Säuren nehmen sie leicht auf. Mit Aetzkalk erhitzt entsteht Chinolin.

Reactionen: Die wässerige Lösung erzeugt mit Fe_2Cl_6 schwache Gelbfärbung, mit $FeSO_4$ nichts; mit Ammoniak neutralisirt entstehen mit Ag- und Pb-Salzen weisse, krystallinische Niederschläge, Co-Salze fällen fleischrothe Nädelchen, Ni-Salze leicht apfelgrüne Schüppchen, Fe_2Cl_6 bräunliche Flocken, in ein gelbes Pulver übergehend. $K_2Cr_2O_7$, lange, gelbe Nadeln. Das charakteristische Reagenz ist $FeSO_4$. Es färbt die Ammonsalzlösung im ersten Moment dunkelpurpurroth, gleich darauf scheidet sich unter Entfärbung der Lösung ein purpurrothes bis purpurbraunes, krystallinisches Pulver ab.

Salze: Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_2 \cdot HCl$; glänzende Prismen (aus verdünnter HCl), in kaltem Wasser ziemlich löslich. Alkohol und HCl vermindern die Löslichkeit. $(C_{10}H_7NO_2HCl$, basisches Salz, entsteht beim Verdunsten einer heiss bereiteten Lösung des neutralen Salzes in grossen, glänzenden, triklinen Prismen. $100 \cdot 001 = 75° 50'$; $010 \cdot 001 = 68° 12'$; $100:010 = 86° 5'$. Schmelzbar nach 001.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$; auf Zusatz von $PtCl_4$ zur fast kochenden Lösung der Säure in verdünnter Salzsäure scheiden sich feine, orangegelbe Nädelchen ab, die in Wasser schwer, in heisser, nicht zu verdünnter Salzsäure leichter löslich sind; aus letzterer fallen sie als rothe Körner aus.

Silbersalz, $C_{10}H_6NO_2Ag$; entsteht durch Fällen der sehr verdünnten Ammonsalzlösung als ein weisses, grobkrystallinisches Pulver; sonst als gallertartige Masse.

Jodmethylat, $C_9H_6(COOH)N \cdot CH_3J$; feine, goldgelbe Nadeln. Mit Ag_2O behandelt hinterlässt das Filtrat von AgJ bei freiwilligem Verdunsten einen schwach röthlichen, krystallinischen Rückstand. Dampft man aber das Filtrat ein, so erhält man die ursprüngliche Säure wieder.

3-Chinolinmonocarbonsäure, Parachinolinbenzcarbonsäure, $(C\overset{3}{O}OH)C_9H_6N$. Darstellung wie bei der 1:4-(meta) Säure, doch scheiden sich beim Erkalten der Reactionsmasse allmählich feine Krystalle ab, die vor Zusatz von Aetzbaryt abgesaugt und mit wenigem Wasser gewaschen werden. Die Säure stellt ein leichtes, weisses Pulver dar, welches unter dem Mikroskop gesehen aus vierseitigen Täfelchen besteht; in Wasser ausserordentlich schwer, doch leichter löslich als die 1:4-Säure, reichlicher in heissem Alkohol, sehr leicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Im Capillarrohr sintert sie bei 260° C., erweicht um 280° C. und verflüssigt sich bräunend bei 291—292° C. Zerfällt mit Aetzkalk erhitzt in CO_2 und Chinolin.

Reactionen: In Wasser suspendirt weder mit Fe_2Cl_6 noch $FeSO_4$ eine Färbung. Das Ammonsalz giebt folgende Niederschläge: mit $AgNO_3$, weiss, in der Hitze pulverig, in der Kälte gelatinös; $Co(NO_3)_2$, röthlich flockig; $Ni(NO_3)_2$, grünlich flockig; K_2CrO_4, nach einigem Stehen gelb, körnig krystallinisch; $Cu(C_2H_3O_2)_2$, grünlich blau, wenig krystallinisch; $FeSO_4$, grünlich flockig; $BaCl_2$, sofort weisse, kurze Nadeln; $CaCl_2$, nach einiger Zeit weisse Krystallfäden.

Salze: Kupfersalz $[(C_{10}H_6NO_2)_2Cu + 2H_2O$, basisch?], entsteht durch rasches Hinzufügen von Kupferacetat zu einer heissen, höchst concentrirten Lösung der salzsauren Säure und Kochen, bis die amorphe Fällung krystallinisch geworden. Mikroskopische Blättchen, lichtblaugrün. Silbersalz, $C_{10}H_6NO_2Ag$, ganz analog dem Silbersalz der 1:4-Säure, ohne Krystallwasser. Kalksalz, $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$; man kocht die in Wasser suspendirte Säure mit $CaCO_3$; Filtrat scheidet weisse, dünne Prismen ab. Im kalten Wasser schwer, etwas leichter in heissem

Wasser löslich. Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_2HCl + H_2O$. Dies Hydrochlorat erscheint in zwei Formen, als lange, weiche, durchsichtige Krystallnadeln und als weisses, krystallinisches Pulver; die erste Form verwandelt sich in die andere bei längerem Verweilen in der Mutterlauge; Verhalten sonst der 4 Salzsäureverbindung gleich. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$, fällt zuerst in kreuzförmig vereinigten Nadeln, welche in grosse, röthliche Blätter übergehen.

4-Chinolinmonocarbonsäure, Metachinolinbenzcarbonsäure, $(C\overset{4}{O}OH)C_9H_6N$ (144), entsteht aus Cyanchinolin neben der Orthosäure und durch 5stündiges Erhitzen von 18 Thln. Metanitrosäure, 30 Thln. Metaamidosäure, 50 Thln. Glycerin und 40 Thln. H_2SO_4; die Reaction tritt bei 140—145° C. ein; die Menge wird mit Wasser verdünnt, mit $Ba(OH)_2$ genau neutralisirt, ein etwaiger Ueberschuss durch CO_2 beseitigt, rasch filtrirt, das Filtrat mit Silbersalzlösung gefällt. Rasche Filtration und Auswaschen wegen eintretender Zersetzung durch fremde Körper unbedingt nöthig. Ausbeute ca. 50%. Die Silberniederschläge in verdünnter Salzsäure suspendirt, mit H_2S zerlegt; durch öfteres Umkrystallisiren in salzsäurehaltigem Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Die sublimirte Säure stellt ein überaus leichtes, mikrokrystallinisches Pulver von blendend weisser Farbe oder auch ein wollartiges Gebilde dar; die gefällte, ein körnig krystallinisches Pulver; nicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff; in Wasser spurenweise, in Alkohol sehr schwer, leicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Siedepunkt über dem Siedepunkt der Schwefelsäure.

Reactionen: Eine neutrale Lösung der Säure in Ammoniak wird von $AgNO_3$ weiss, feinpulverig gefällt; von Bleiessig weiss, flockig, der Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch, löslich in verdünnter Essigsäure, aus der dann wieder Wärzchen anschiessen; $CaCl_2$ erzeugt augenblicklich weisse Nadeln; $BaCl_2$ auch bei grösster Concentration nichts; Cobaltnitrat nach einigem Stehen rosagefärbte Prismen (sehr charakteristisch); Nickelnitrat, lichtgrüner Niederschlag, anfangs flockig, später krystallinisch; Kupferacetat, lichtgrün, amorph, allmählich, besonders beim Erwärmen, in schöne, blauviolette Krystalle übergehend; Eisenchlorid, gelbflockig; Eisenvitriol, grünlich amorph, Kaliumbichromat, gelbkörnig.

Salze: Silbersalz, $C_{10}H_6AgNO_2 + 2H_2O$; feines, weisses Pulver, in Wasser schwer löslich, rein vollkommen weiss und gegen Licht wenig empfindlich. Kupfersalz, $C_{10}H_6NO_2CuOH + 2H_2O$, basisches Salz, blauviolette, mikroskopische Blättchen; in Wasser und überschüssigem Kupferacetat unlöslich. Krystallwasser entweicht bei 200° C. Kalksalz, $[(C_{10}H_6NO_2)_2Ca]_2 + C_{10}H_7NO_2 + 6H_2O$, lange, weisse Nadeln, verlieren bei 200° ihren gesammten Wassergehalt. Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, lange, farblose Nadeln, trocken, ziemlich luftbeständig; mit Wasser zusammengebracht scheidet sich Carbonsäure aus und HCl wird frei (80—90%); salzsäurehaltiges Wasser und absoluter Alkohol lösen unzersetzend. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$. Auf Zusatz von $PtCl_4$ erscheinen nach einiger Zeit schöne, gelbe Kryställchen, unter dem Mikroskop als strahlig gruppirte Blättchen sich zeigend; einmal gebildet, schwer löslich in Wasser und verdünnter HCl.

α-Chinolinmonocarbonsäure, Chinaldinsäure, $C_9H_6(C\overset{\alpha}{O}OH)N + H_2O$ (145), entsteht durch Oxydiren von 10 Grm. Chinaldin mit 28 Grm. CrO_3 und 40 Grm. conc. H_2SO_4 in 100 Cbcm. H_2O auf dem Wasserbade während 4—5 Tagen, bis alle CrO_3 reducirt ist. Mit Ammoniak gefällt, im Filtrat mit berechneter Menge $Ba(OH)_2$ die H_2SO_4 gefällt; beide Niederschläge sind auszukochen. Aus der von $BaSO_4$ getrennten Flüssigkeit werden Chinaldin und NH_3 mit Wasserdampf entfernt und das in ihr enthaltene Ammonsalz ins Barytsalz verwandelt, dieses genau mit H_2SO_4 zerlegt, das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Aus 40 Grm. Base 8 Grm. Säure.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in asbestähnlichen, farblosen Nadeln, welche in der Kälte schwer löslich sind; sie verliert schon beim Liegen an der Luft das Krystallwasser; trocken schmilzt sie bei 156°, weiter erhitzt zerfällt sie glatt in CO_2 und Chinolin.

Salze: Sulfat, $C_{10}H_7NO_2H_2SO_4$? in Wasser leicht löslich. Nitrat, $C_{10}H_7NO_2HNO_3$, in salpetersäurehaltigem Wasser in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich; schöne Prismen.

Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_2HCl + H_2O$; in Wasser ziemlich schwer löslich; aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser in grossen, wohlausgebildeten Tafeln. Bichromat, $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2Cr_2O_7$, fällt auf Zusatz von CrO_3 als krystallinisches Pulver; aus heissem Wasser rothe, warzenförmige Krystalle. Pikrat, $C_{10}H_7NO_2C_6H_2OH(NO_2)_3$, lange, gelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$; aus heisser, salzsaurer Lösung in messbaren, tafelförmigen Krystallen. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Calciumsalz, $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2$, auf Zusatz von $CaCl_2$ zur Lösung des Ammoniaksalzes; weisser Niederschlag. Kupfersalz, $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2 + 2H_2O$; Zusatz von $CuSO_4$ zur wässerigen Säurelösung; mikrokrystallinischer, blaugrüner Niederschlag; in verdünnten Mineralsäuren schwer löslich. Silbersalz, $Ag(C_{10}H_6NO_2) + (C_{10}H_7NO_2)NO_3H + H_2O$; aus heisser Silbernitratlösung in seideglänzenden Nadeln; lichtbeständig.

Nitrochinolincarbonsäure, $\overset{(?)}{(NO_2)}C_9H_5(\overset{\alpha}{COOH})N$ (146).

Darstellung: 20 Grm. Chinaldin werden mit 200 Grm. conc. HNO_3 (spec. Gew. 1·4) so lange gekocht, bis in einer Probe Ammoniak ein Niederschlag erzeugt wird, der im Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder löst, was etwa in 40 Stunden eintritt; die eingedampfte, dunkelgelbe Lösung wird in Wasser gegossen. Es scheidet sich eine gelbe, spröde, harzartige Masse ab, welche von der Flüssigkeit getrennt wird; aus letzterer gewinnt man mit Aether noch Substanz, welche mit der Ausscheidung zu vereinigen ist; diese löst man in conc. HCl, filtrirt von Harzen ab und dampft zur Trockne ein; der Rückstand scheidet sich aus kochendem Wasser in farblosen Krystallen ab.

Die Säure schmilzt bei 219—220° C., ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Krystalle zwillingsartig verwachsen.

Salz: Silbersalz, $C_{10}H_5AgN_2O_4$, fällt als ein in Wasser schwer lösliches, farbloses, krystallinisches Pulver auf Zusatz von $AgNO_3$ zur neutralen wässrigen Lösung des Ammonsalzes.

β-Chinolinmonocarbonsäure, $C_9H_6(\overset{\beta}{COOH})N$ (147), entsteht durch Erhitzen von Acridinsäure auf 120—130° oder durch Oxydation von β-Aethylchinolin.

Darstellung: Man löst 3 Thle. Aethylchinolin in einer hinreichenden Menge verdünnter H_2SO_4, erwärmt auf dem Wasserbade und tropft nach und nach eine Lösung von 3·5 Thln. CrO_3 in 15 Thln. Wasser und mit der zur Bildung des schwefelsauren Chromoxyds erforderlichen Menge H_2SO_4 hinzu. Nach Reduction der CrO_3 fügt man zur Lösung Barytwasser im Ueberschuss, der durch CO_2 beseitigt wird; man kocht noch einige Zeit, um intactes Aethylchinolin zu verjagen und gelösten, doppelt kohlensauren Baryt zu zerlegen, und filtrirt; das Filtrat wird eingeengt und der Baryt mit H_2SO_4 ausgefällt. Aus dem conc. Filtrat scheidet sich die β-Carbonsäure fast rein aus. Kleine, undeutliche, gelbe Tafeln. Schmelzpunkt 271—272° C. unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Mit CaO geglüht entsteht αββ'-Pyridintricarbonsäure.

Salze: Chlorhydrat, $C_9H_6N(COOH)HCl$, lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Pikrat, $C_9H_6NCOOHC_6H_2OH(NO_2)_3$; lange, feine, glänzende Nadeln. Schmp. bei 216° (Zersetzung). Platindoppelsalz, $[C_9H_6N(COOH)HCl]_2PtCl_4$, derbe, orangegelbe, concentrisch gruppirte Nadeln oder röthlich gelbe Tafeln. Beträchtlich löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Kupfersalz, $(C_9H_6NCOO)_2Cu$, blaugrün. Silbersalz, $C_9H_6NCOOAg$, sehr kleine, weisse Prismen, in kochendem Wasser etwas löslich.

Cinchoninsäure, Weidel's γ-Chinolinmonocarbonsäure, $C_9H_6\overset{\gamma}{COOH}N$ (148), entsteht bei der Oxydation des Cinchonins mit HNO_3, CrO_3 und $KMnO_4$; bei der Oxydation des Cinchonidins, Cinchotenins und Cinchotenidins mit CrO_3, ferner bei anhaltendem Kochen des Lepidins mit CrO_3 und H_2SO_4.

Darstellung: Zu einer siedenden Lösung von 50 Grm. Cinchonin mit 160 Grm. conc. H_2SO_4 in $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser wird eine Lösung von 110 Grm. CrO_3 tropfenweise zufliessen gelassen. Man regelt den Zufluss derart, dass die Farbe der Flüssigkeit nicht zu stark gelblich ist.

Nach beendigter Oxydation wird in der noch heissen Flüssigkeit das Chrom mit NH_3 gefällt. Das Filtrat wird etwas eingedampft, genau neutralisirt, mit $Cu(C_2H_3O_2)_2$ versetzt und noch einige Zeit erwärmt. Das ausgeschiedene Kupfersalz wird mit kaltem Wasser gewaschen, in heissem Wasser suspendirt und durch H_2S zersetzt.

Die reine Säure krystallisirt in feinen Nadeln mit 1 Mol. H_2O oder in monoklinen Tafeln oder Prismen mit 2 Mol. H_2O. Letztere sind monoklin. $a:b:c = 0{\cdot}35085:1:0{\cdot}54122$; $ac = 82° 16'$. Die Krystalle beider Modificationen verlieren ihr Wasser bei 100° C., erweichen bei 235—236° C. und schmelzen bei 253—254° C., sind unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in säurehaltigem Wasser. Starke Säure, welche aber auch mit Säuren Salze giebt. $KMnO_4$ verwandelt sie in α-Pyridintricarbonsäure (α·β·γ). HNO_3 lässt zuerst Chinolinsäure, dann Cinchomeronsäure entstehen. Beim Glühen mit CaO entstehen Chinolin und etwas β-Dichinolylin. Mit KOH geschmolzen entsteht αγ-Oxycinchoninsäure.

Salze: Kaliumsalz, $KC_{10}H_6NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch vorsichtiges Sättigen der Säure mit KOH. Blumenkohlartige Krystallvegetationen. Calciumsalz, $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2 + (1\frac{1}{2}H_2O?)$, kann entweder durch Absättigen mit $CaCO_3$ oder Versetzen der Ammonsalzlösung mit $CaCl_2$ erhalten werden. Glänzende, prismatische Krystalle, in kaltem Wasser fast unlöslich. Skraup fand kein Krystallwasser. Kupfersalz, $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2$. Setzt man $Cu(C_2H_3O_2)_2$ zur wässerigen Lösung der Säure, so scheidet sich dieses sehr charakteristische Salz in dunkelveilchenblauen Blättchen aus, die in kaltem und heissem Wasser gleich schwer, in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind. Silbersalz, $AgC_{10}H_6NO_2$; schlägt sich auf Zusatz von $AgNO_3$ zur Ammonsalzlösung nieder; undeutlich krystallinisch, in heissem Wasser fast unlöslich. Feine Nädelchen, wenn CO_2 langsam in eine ammoniakalische Lösung des Silbersalzes geleitet wird. Sulfat, $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2SO_4$; lange, schwach gelbliche Prismen, durch Wasser leicht zersetzlich. Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_2$, HCl, besitzt denselben Habitus und gleiches Verhalten wie das Sulfat. Nitrat, $C_{10}H_7NO_2$, HNO_3; feine, strahlig gruppirte Nadeln oder grosse, derbe Prismen. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$ (149); krystallisirt aus viel heisser HCl in prächtig glänzenden, triklinen Krystallen. $a:b:c = 1{\cdot}9622:1:1{\cdot}3590$. Wasser zersetzt es.

αβ-Chlorchinolincarbonsäure, $C_9H_5\overset{\alpha}{Cl}\overset{\beta}{CO}OHN$, entsteht durch Erwärmen der αβ-Oxychinolincarbonsäure mit PCl_5 auf 140° C. Weisse Nadeln. Schmilzt bei 200° C., dabei z. Th. CO_2 und Chlorchinolin bildend. Durch Kochen mit alkoholischem Kali bildet sich Aethoxylchinolincarbonsäure.

αγ-Chlorchinolincarbonsäure, α-Chlorcinchoninsäure, $C_{10}H_6ClNO_2$ (150), entsteht durch Erwärmen der αγ-Oxysäure mit 5 Thln. PCl_5 bei 100—120°. Das Produkt wird in Wasser eingegossen, mit Soda und Thierkohle gekocht; das Filtrat wird mit HCl versetzt und der Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Die gechlorte Säure besteht aus kurzen, weissen Nadeln. Mit JH und P auf 180° erwärmt entsteht eine Base. Mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 170° erhitzt wird die Oxysäure regenerirt.

Tetrahydrocinchoninsäure, $C_{10}H_{11}NO_2$ (151), ist bislang noch nicht in freiem Zustande dargestellt worden; die meisten Umwandlungen sind mit ihrer Salzsäureverbindung vorgenommen worden. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht Cincholepidin = γ-Methylchinolin. Beim Erhitzen mit einem Gemisch von Vitriolöl und conc. H_2SO_4 auf 180—220° C. entsteht ein Gemenge von Disulfo- und Trisulfocinchoninsäure.

Darstellung: 20 Grm. Cinchoninsäure, 10 Grm. $SnCl_2$, 28 Grm. Sn und 100 Grm. conc. HCl werden erhitzt; die Lösung färbt sich orangegelb, nach einigen Minuten entfärbt sie sich wieder und die Reaction ist dann beendigt. Der Ueberschuss der Salzsäure wird auf dem Wasserbade verjagt und das Zinn mit H_2S gefällt; das Filtrat wird in einer Retorte im CO_2 oder H-Strom eingedampft; die ausgeschiedenen Krystalle der salzsauren Verbindung werden aus Wasser unter Zufügen von Thierkohle umkrystallisirt.

Salze: Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}NO_2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$; monokline Krystalle; $a:b:c = 0·9321:1:1·9425 · \beta = 90° 41'$. Das Salz ist in kaltem und warmem Wasser leicht löslich, auch in Alkohol. Fe_2Cl_6 färbt die wässerige Lösung braungrün, dann grün, schliesslich tritt Entfärbung ein.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$; dunkelgelbe Blättchen auf Zusatz von $PtCl_4$ zu einer mit wenig HCl versetzten wässerigen Lösung der salzsauren Verbindung.

Nitrosotetrahydrocinchoninsäure, $C_{10}H_{10}(NO)NO_2$ (152), gewinnt man durch Eintragung von $AgNO_2$ in eine heisse, verdünnte Lösung der salzsauren Hydrosäure. Beim Erkalten scheidet sich die Nitrosoverbindung ab; sie ist ziemlich zersetzlich. Kleine, zarte, gelblichweisse, glänzende, prismenförmige Nadeln, die sich in kaltem Wasser fast nicht, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen.

Acetyltetrahydrocinchoninsäure, $C_{10}H_{10}(C_2H_3O)NO_2$ (152). Die vollständig getrocknete, salzsaure Hydrosäure wird mit der 40fachen Menge Acetylchlorid im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, bis Lösung eingetreten ist; der Ueberschuss von Acetylchlorid wird abdestillirt; nachdem auf dem Wasserbade die letzten Reste des Chlorids verjagt sind, giebt man zu dem Syrup etwas Alkohol, wodurch alsbald dieser krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden aus verdünntem Weingeist und dann aus Wasser rein erhalten. Durch Eindunsten über H_2SO_4 erhält man stark glänzende, fast farblose Individuen des rhombischen Systems. $a:b:c = 0·8477:1:0·5696$. Die Acetoverbindung verbindet sich nicht mit Säuren und $PtCl_4$. Die bis jetzt bekannten Metallsalze sind alle leicht in Wasser löslich.

Calciumsalz, $[C_{10}H_9(C_2H_3O)NO_2]_2Ca + 2H_2O$; weisses, glanzloses Pulver, aus unter dem Mikroskop sichtbaren, vierseitigen, zugespitzten Prismen bestehend; man gewinnt es durch Versetzen der wässrigen Lösung mit $CaCO_3$.

Methyltetrahydrocinchoninsäure, $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 + H_2O$ (152); feingepulverte, absolut trockne, salzsaure Hydroverbindung wird mit Methylalkohol befeuchtet, im Rohre mit der dreifachen Menge Jodmethyl 3—4 Stunden auf 100° erhitzt. Es bilden sich zwei Schichten; die leichtere, bräunliche wird verdunstet, die ausgeschiedenen Krystallnadeln werden von der Mutterlauge getrennt, aus Wasser umkrystallisirt und durch Aether von etwaigem Harz befreit.

Zur Darstellung der freien Säure wird eine kalte, ziemlich verdünnte Lösung dieser Krystalle so lange mit aufgeschlämmtem Ag_2O versetzt, bis durch einen Ueberschuss desselben der Niederschlag von weiss in braun umschlägt. Man leitet in das Filtrat H_2S ein und concentrirt stark, um Spuren von Ag_2S abzuschneiden; bei weiterer Concentration erscheinen farblose, wavellitartige Nadeln, die nur noch einmal aus Alkohol umzukrystallisiren sind.

Die Hydromethylsäure ist eine schwache Säure, welche kohlensaure Salze fast nicht zu zerlegen vermag. In Wasser zerfliesslich, in Alkohol sehr leicht löslich, nur spurenweise in Benzol, Aether, Chloroform. Schmp. 169—170°; bei 100° erleidet sie schon theilweise Zersetzung.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2HCl + H_2O$; grosse, vollkommen farblose, demantglänzende Krystalle, welche staurolithartige Durchkreuzungszwillinge bilden. Monoklin. $a:b:c = 1·2955:1:1·1925 · \beta = 93° 25' 5''$. Platindoppelsalz, $[C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2HCl]_2PtCl_4$; grosse, gelbrothe, stark glänzende Krystalle mit sehr starker Flächenkrümmung. Jodhydrat, $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 · HJ + H_2O$; farblose, stark glänzende Krystalle. Monoklin. $a:b:c = 1·3104:1:1·1417$; $\beta = 90° 46' 6''$.

1:γ-Sulfochinolincarbonsäure, α-Sulfocinchoninsäure WEIDEL'S, $C_{10}H_6(SHO_3)NO_2 + H_2O$ (153).

Darstellung: 10 Grm. wasserfreie Cinchoninsäure, mit 20 Grm. P_2O_5 und 20 Grm. Vitriolöl gemischt, werden in geschlossenem Rohr auf 170—180° C. erhitzt. Die zähe, braungelbe, durchsichtige Masse wird in 150 Cbcm. Wasser eingetragen; die Sulfosäure fällt aus. Diese wird von der Mutterlauge abgesaugt, mit Eiswasser von den Mineralsäuren getrennt und aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Aus der Mutterlauge wird der Rest gewonnen, indem man dieselbe mit Barytwasser neutralisirt; es fallen die anorganischen Barytsalze. Das Filtrat wird mit Bleizucker versetzt und das Bleisalz in der Siedehitze durch H_2S zerlegt. Ausbeute 70 %.

Die Sulfosäure ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, siedendes Wasser bringt sie erst allmählich in Lösung. Ihre Krystalle sind farblos, stark glänzend, sublimiren und schmelzen nicht. System: triklin. $a:b:c = 2\cdot0470:1:0\cdot9954$. Das Krystallwasser entweicht bei 100° C. Beim Schmelzen mit Kali wird α-Oxycinchoninsäure gebildet. Erhitzt man die Sulfosäure mit rauchender H_2SO_4 auf 250°, so geht sie in die β-Sulfosäure über.

Salze: Kaliumsalz, $C_{10}H_5K_2NSO_5$, seideglänzende Nadeln, durch Absättigen der Säurelösung mit KOH; einmal abgeschieden sehr schwer löslich. Ammoniumsalz, $C_{10}H_5(NH_4)_2NSO_5 + 2H_2O$, entsteht durch Verdunsten einer Auflösung der Säure in verd. Ammoniak im Vacuum in grossen, stark glänzenden Tafeln, die in Wasser ungemein leicht, in Alkohol schwierig löslich sind. Monoklin. $a:b:c = 1\cdot19:1:3\cdot53$; $\beta = 95°\ 14'$. Calciumsalz, $C_{10}H_5CaNSO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$, wird gewonnen durch Versetzen der Ammonsalzlösung mit $CaCl_2$ oder durch Sättigen der Säurelösung mit $CaCO_3$ in Krystallnadeln, die anscheinend monoklin sind. Das Krystallwasser lässt sich erst bei 240—260° C. völlig vertreiben. Bariumsalz, $C_{10}H_5BaNSO_5 + 3H_2O$; dargestellt wie das Ca-Salz mit $BaCl_2$ oder $BaCO_3$. Harte, grosse, weisse, glänzende Krystalle des triklinen Systems. $a:b:c = 3\cdot6890:1:1\cdot2303$. 2 Mol. Krystallwasser entweichen bei 150° C., das dritte zwischen 260—280° C. Kupfersalz, $C_{10}H_5CuNSO_5 + H_2O$. Auf Zusatz von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ zur Ammonsalzlösung scheiden sich bei mässiger Wärme meergrüne Kryställchen ab, die in Wasser kaum löslich sind und bei 150—160° wasserfrei werden. Bleisalz, $C_{10}H_5PbNSO_5 + H_2O$, fällt nach einigen Tagen auf Zusatz von Bleizucker zu einer sehr verdünnten Säurelösung in langen, feinen, seideglänzenden, in Kugelform vereinigten Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und bei 190° ihr Krystallwasser verlieren.

3:γ-Sulfochinolincarbonsäure, β-Sulfocinchoninsäure WEIDEL's, $C_{10}H_6(S\overset{3}{H}O_3)NO_2 + 2H_2O$ (154).

Darstellung: 4 Grm. getrocknete γ:1-Sulfocinchoninsäure werden mit 16 Grm. starken Vitriolöls gemischt 8—10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 260—270° erhitzt. Die Masse wird in Wasser eingegossen und löst sich in demselben auf, falls die Reaction vollständig war, anderenfalls muss von der ausgeschiedenen γ:1-Sulfosäure abfiltrirt werden. Nun wird mit $PbCO_3$ nur der grösste Theil der H_2SO_4, etwa 90%, gebunden und filtrirt; das Filtrat wird auf ein kleines Volumen gebracht. Die Sulfosäure scheidet sich alsdann in Büscheln langer, feiner Nadeln ab; diese werden in Wasser gelöst und in der Wärme mit wenig verdünnter Bleiessiglösung versetzt, um H_2SO_4 und Färbesubstanz völlig zu entfernen. Nach Filtration wird das überschüssige Blei mit H_2S gefällt und die vom PbS getrennte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft; es erscheinen alsbald gelblich weisse, prächtig glänzende, wavellitartige Nadeln, die nochmals unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt zur völligen Farblosigkeit gebracht werden. Ausbeute 72%.

Die Sulfosäure kann sehr hohe Temperatur vertragen; sie hat einen äusserst bitteren Geschmack und färbt Lackmus intensiv roth. Mit KOH geschmolzen liefert sie β-Oxycinchoninsäure.

Reactionen: Bleizucker fällt weder in der Kälte noch in der Wärme; Bleiessig erzeugt einen voluminösen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels als auch in Bleizucker sich löst; Kupferacetat zur siedenden concentrirten Lösung gegeben, ruft einen schönen, krystallinischen, lichtblauen Niederschlag hervor; Silbernitrat lässt einen weissen, krystallinischen, lichtbeständigen Niederschlag fallen. $CaCl_2$ und $BaCl_2$ geben weder in der wässerigen noch in der mit NH_3 neutralisirten Lösung eine Fällung.

Salze: Saures Ammonsalz, $C_{10}H_6[S(NH_4)O_3]NO_2$, krystallisirt aus einer Lösung der Sulfosäure in überschüssigem Ammoniak über H_2SO_4; feine, weisse, seideglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln.

Bariumsalz, $C_{10}H_5BaSNO_5 + H_2O$; entsteht durch Absättigen einer verdünnten, siedend heissen, wässerigen Lösung der Säure mit $BaCO_3$; aus dem concentrirten Filtrat scheiden sich kleine, abgestumpfte, mikroskopische Prismen ab, die nunmehr in Wasser fast unlöslich sind; das Krystallwasser entweicht erst bei 250° C. vollständig.

Bleisalz, $C_{10}H_5PbSNO_6 + 4H_2O$; entsteht wie das Ba-Salz durch Absättigen mit $PbCO_3$; prächtige, perlmutterglänzende, unregelmässig begrenzte Blättchen, ebenfalls kaum löslich in Wasser; bei 105° verflüchtigt sich das Krystallwasser.

1:γ-Oxychinolincarbonsäure, α-Oxycinchoninsäure WEIDEL's, $(\overset{1}{O}H)C_9H_5(C\overset{\gamma}{O}OH)N$ (153).

Darstellung: 40 Grm. α-Sulfosäure werden in 200 Grm. Aetzkali, welche in 750 Cbcm. Wasser gelöst sind, eingetragen und rasch eingedampft; die Masse geht beim Schmelzen durch citronengelb in chromgelb über; man hört zu schmelzen auf, wenn eine Probe auf Zusatz von verd. H_2SO_4 lebhaft SO_2 entwickelt. Die abgekühlte Masse, in $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst, wird genau mit der dem KOH äquivalenten Menge H_2SO_4 (sechsfach mit Wasser verdünnt) versetzt. Nach 8 Stunden wird das röthlich gefärbte Krystallpulver aufs Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Um die Säure vollständig zu reinigen, wird dieselbe in Wasser suspendirt und in der Hitze mit $BaCO_3$ versetzt und in Lösung gebracht. Die von $BaCO_3$ befreite Flüssigkeit wird mit Barytwasser versetzt, worauf Ausscheidung erfolgt; letztere wird in Wasser vertheilt und der Baryt mit H_2SO_4 abgeschieden; das Filtrat vom $BaSO_4$ scheidet bald lichtgelb gefärbte, anscheinend monokline, kleine Prismen ab.

Die Oxysäure ist schwer löslich in Wasser, Benzol etc., etwas leichter in siedendem Alkohol, Amylalkohol und Eisessig. Schmp. 254—256°. Sublimirt unter Schmelzen des Restes. $KMnO_4$ oxydirt sie zu Pyridintricarbonsäure, für sich selbst destillirt zerfällt sie in 1-Oxychinolin und CO_2.

Reactionen: Aus wässriger Lösung der Säure fällt $AgNO_3$ gelb krystallinisch — Bleizucker nichts, dagegen Bleiessig, den Niederschlag in seinem Ueberschuss auflösend. Fe_2Cl_6 färbt grün, auf Zusatz von Na_2CO_3 schwärzlich grün. $FeSO_4$ verändert nicht. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ fällt gelbgrüne Flocken.

Salze: Saures Bariumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$. Die in Wasser suspendirte Säure wird mit $BaCO_3$ versetzt; das sehr eingeengte Filtrat scheidet lichtgelbe, undeutlich krystallinische Massen ab. Basisches Bariumsalz, $C_{10}H_5BaNO_3 + H_2O$, wird erzeugt durch Zusatz von Barytwasser zu einer neutralen Barytsalzlösung; fast weisse, verfilzte Nädelchen; bei 130° wasserfrei. Silbersalz, $C_{10}H_6AgNO_3 + C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. Silbernitrat zu einer verdünnten, kalten, wässrigen Lösung der Säure gegeben, fällt lichtcitronengelbe Flocken, die sich in mikroskopische Nädelchen verwandeln, unlöslich und lichtbeständig sind. Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_3HCl + H_2O$; krystallisirt beim Verdunsten aus einer salzsauren Lösung der Säure in orangegelben, starkglänzenden Nädelchen, in grossen Individuen aus einer ziemlich concentrirten Lösung bei 40° C. Wasser zerlegt in der Wärme. Krystallform: monoklin. $a:b = 2{\cdot}817:1$; $\beta = 107° 4'$. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_7NO_3HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Concentrirtes $PtCl_4$ wird in die salzsaure Lösung der Oxysäure eingetragen; über H_2SO_4 erscheinen hellgelbe, asbestähnliche Nadeln, die auf porösen Platten getrocknet werden, da Wasser und HCl zersetzend wirken.

3:γ-Oxychinolincarbonsäure, β-Oxycinchoninsäure WEIDEL's, Xanthochinsäure SKRAUP's, $C_9H_5(OH)(COOH)N + H_2O$ (155), ist von SKRAUP erhalten worden durch Verseifen der Chininsäure, ihres Methyläthers und wird nach folgendem Verfahren dargestellt.

10 Grm. Sulfosäure werden in 50 Grm. KOH, das in wenig Wasser gelöst, eingetragen und erhitzt; ist alles Wasser verdampft und beginnt das Schmelzen, so ist die Umsetzung schon vollendet; die eigelbe Schmelze, welche reichlich SO_2 entwickeln muss, wird in wenig Wasser gelöst und mit H_2SO_4 genau neutralisirt; durch Zusatz von Eis wird die Oxysäure vollständig abgeschieden; diese wird durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und mit grossen Mengen Alkohol in der Siedehitze behandelt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleiben gelbgefärbte Krusten, die mehrere Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Oxycinchoninsäure krystallisirt in kleinen, gelblichweissen, blättchenförmigen, glitzernden, mikroskopischen, rautenförmigen Tafeln des monoklinen Systems, ist in kaltem Wasser unlöslich, schwierig löslich in heissem Wasser und Alkohol, sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Schmp. bei 320° C. Bei der

Destillation entsteht CO_2 und 3-Chinophenol. Mit $KMnO_4$ liefert sie Pyridintricarbonsäure.

Reactionen: Die wässerige Lösung der Säure wird erst nach einiger Zeit durch $AgNO_3$ krystallinisch gefällt; Bleizucker fällt nichts, Bleiessig dagegen einen gelblichen Niederschlag, der im Ueberschuss des Reagenz löslich ist; Fe_2Cl_6 und $FeSO_4$ färben nicht.

Salze: Neutrales Bariumsalz, $C_{10}H_5BaNO_3$, entsteht auf Zusatz von $BaCO_3$ zur in siedendem Wasser suspendirten Säure; undeutliche, gelblichweisse, krystallinische Krusten. Saures Bariumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 6H_2O$, wird gefällt auf Zusatz von $BaCl_2$ zur neutralen Ammonsalzlösung; schwer löslich in kaltem Wasser; Krystallkrusten mattgelber Farbe; das Krystallwasser geht erst bei 160° vollständig ab. Saures Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 10H_2O$, wird wie das Ba-Salz dargestellt mittelst $CaCl_2$-Lösung; lichtstrohgelbe Nädelchen, aus der Mutterlauge ziemlich lange, spröde Nadeln; bei 170° entweicht erst das Krystallwasser. Silbersalz, $C_{10}H_6NO_3Ag + 2H_2O$. Silbernitrat, mit der Ammoniaksalzlösung vermischt, erzeugt einen erst weissen, dann gelbflockigen Niederschlag, der, auf porösen Platten getrocknet, homogen lichtgelb wird; verwittert über H_2SO_4 vollständig; bei 170° färbt er sich braun. Kupfersalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + H_2O$, wie oben, mittelst Kupferacetat. Beim Fällen entstehen zeisiggelbe Flocken, die beim gelinden Erwärmen sich in ein schweres, tief dunkelgrünes Krystallpulver verwandeln, kaum löslich in Wasser. Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_3HCl + H_2O$ (lufttrocken), scheidet sich aus einer Lösung der Oxycinchoninsäure in conc. HCl als ein Haufwerk feiner, schwach gelblicher, stark glänzender, anscheinend monokliner Nadeln aus. Wasser zerlegt das Salz. Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_3HCl + 2H_2O$, gewinnt man aus verdünnten, wenig freie HCl enthaltenden Lösungen in goldgelben Nadeln. Wasser zersetzt ebenfalls; Alkohol löst auch in der Wärme unverändert. Ueber H_2SO_4 oder bei 2stündigem Trocknen bei 100° verschwindet das erste Mol. H_2O, bei 110—120° das zweite. Sulfat, $(C_{10}H_7NO_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. 1 Mol. Xanthochinsäure wird mit der 1 Mol. H_2SO_4 entsprechenden Menge Normal-H_2SO_4 übergossen, auf Zusatz von Alkohol und etwas H_2SO_4 und Erwärmen tritt dann Lösung ein. Nach dem Erkalten erscheinen goldgelbe Prismen. 2 Mol. H_2O entweichen bei 130°; das dritte Mol. geht bei 190° noch nicht ab. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_7NO_3HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ (?), scheidet sich auf Zusatz conc. $PtCl_4$ zur Lösung der β-Oxycinchoninsäure in starker Salzsäure in gelbgefärbten, kleinen, glänzenden, anscheinend monoklinen Tafeln ab, welche durch Wasser zerlegt werden. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_7NO_3HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$. Vermischt man eine salzsaure Lösung der Xanthochinsäure mit $PtCl_4$, so entsteht ein Haufwerk breiter Nadeln von gelbbrauner Farbe und lebhaftem Glanz, die nach dem Pressen und Trocknen musivgoldähnlich erscheinen.

Methyläther der β-Oxycinchoninsäure, Chininsäure SKRAUP's, $C_{11}H_9NO_3$ (156).

Darstellung: Zu 10 Thln. Chininsulfat, $[(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4 + 2H_2O]$, und 30 Thln. conc. H_2SO_4 in 200—250 Thln. Wasser werden in der Siedehitze 20 Thle. CrO_3 in wässeriger Lösung derart tropfenweise zugefügt, dass diese Operation in nahezu 2 Stunden beendigt ist. Man kocht im Ganzen 2½ Stunde, reduzirt dann unzersetzte CrO_3 durch etwas Alkohol; die grüne Flüssigkeit wird unter stetem Rühren in eine kalte Auflösung von 80—90 Grm. KOH in ½ Liter Wasser eingetragen. Die klargrüne, alkalische Lösung wird in kupfernen Kesseln gekocht, bis alles Cr_2O_3 gefällt ist; die nun gelbe Flüssigkeit wird abgehebert, der Niederschlag durch Decantiren gewaschen, colirt und gepresst; das Waschwasser wird mit der gelben Flüssigkeit vereinigt, mit H_2SO_4 nahezu neutralisirt und concentrirt. Man lässt 2—3mal Kaliumsulfat auskrystallisiren; die Mutterlauge, mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, wird nach mehrstündigem Stehen vom ausgefallenen K_2SO_4 getrennt; man destillirt den Alkohol ab, dampft ein und fällt die gesuchte Säure mit HCl oder H_2SO_4 aus; diese wird aus verdünnter, heisser Salzsäure umkrystallisirt unter Zusatz von Thierkohle.

Chininsäure krystallisirt in schwach gelblichen, langen, dünnen Prismen; sehr schwer löslich in kaltem und heissem Wasser; verdünnte HCl und H_2SO_4 lösen leicht mit gelber Farbe, Essigsäure schwieriger, Alkalien leicht und ungefärbt, Aether und Benzol nur spurenweise. Alkohol löst kochend schwierig mit sehr

schöner, blauer Fluorescenz. Schmp. 280° C. Bei der Oxydation von Chinidin entsteht ebenfalls Chininsäure.

Salze: $AgNO_3$ erzeugt in der neutralen Ammoniaksalzlösung einen pulverigen, lichtbeständigen Niederschlag, $C_{11}H_8AgNO_3$.

Calciumsalz, $(C_{11}H_8NO_3)_2Ca + 2H_2O$; zu der in siedendem Wasser suspendirten Säure wird bis zur vollständigen Auflösung dünne Kalkmilch gegeben und der überschüssige Kalk durch CO_2 ganz ausgefällt; nach dem Erkalten scheiden sich flache Rosetten weisser Nadeln aus, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem reichlicher löslich sind. Das Krystallwasser entweicht zwischen 155—200° C.

Bariumsalz, $(C_{11}H_8NO_3)_2Ba + 4H_2O$, wird analog dem Ca-Salz mittelst Barytwasser hergestellt. Kupfersalz, $(C_{11}H_8NO_3)_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$; Kupferacetat fällt aus einer Lösung der Säure in starker Essigsäure nach einiger Zeit Nadeln der freien Säure; aus dem grünen Filtrat erscheinen nach dem Verdunsten dunkelgrasgrüne, mit gelblichen Individuen vermischte Krystalle, die nicht analysirt sind. Fügt man Kupferacetat zur Ammonsalzlösung, so entsteht beim Erwärmen ein schweres Pulver, grauviolette Krystalle, die gewaschen und getrocknet lichtlavendelblau sind und obige Zusammensetzung zeigen. Chlorhydrat, $C_{11}H_9NO_3HCl + 2H_2O$, krystallisirt aus Lösungen der Säure in mässig verdünnter HCl in gut ausgebildeten, tafelartigen Krystallen, die asymetrisch sind und monosymmetrischen Habitus haben. $110:001 = 75° 28'$, $110 \cdot 001 = 74° 41'$, $110:1\bar{1}0 = 55° 10'$; durch Wasser wird die Verbindung leicht zerlegt. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9NO_3HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, fällt auf Zusatz von $PtCl_4$ zu einer ziemlich verdünnten, wenig überschüssige HCl enthaltenen Lösung der Salzsäureverbindung in langen, lichtgelb gefärbten Nadeln. $(C_{11}H_9NO_3HCl)_2PtCl_4$ entsteht, wenn in der vorbeschriebenen Lösung mehr Salzsäure vorhanden oder aus den Mutterlaugen derselben, in ziemlich grossen, orangerothen Prismen.

αβ-Oxychinolincarbonsäure, Carbostyril-β-carbonsäure, $C_9H_5\overset{\alpha}{O}H\cdot\overset{\beta}{C}OOH\cdot N$, entsteht beim Erhitzen von Orthoamidobenzaldehyd und Malonsäure auf 120° C. Krystallisirt aus Alkohol in breiten Nadeln oder langen Spiessen. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas leichter in kochendem Eisessig und Alkohol. Schmp. über 320° C. Beim Erhitzen des Silbersalzes im CO_2-Strom sublimirt Carbostyril. Mit PCl_5 auf 140° C. erwärmt entsteht αβ-Chlorchinolincarbonsäure, welche mit alkoholischem KOH gekocht in αβ-Aethoxylchinolincarbonsäure, welche bei 133° C. schmilzt, übergeführt wird. FRIEDLÄNDER und GÖHRING, Ber. 17, pag. 456.

Salze: Bariumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$, kleine, weisse Nädelchen. Kupfersalz, blassgrüne Nädelchen. Silbersalz, $C_{10}H_5NO_3Ag_2$, gelbliche Nädelchen.

αγ-Oxychinolincarbonsäure, γ-Carbostyrilcarbonsäure, Oxycinchoninsäure KÖNIGS, $C_{10}H_7NO_3$ (157).

Darstellung: Cinchoninsäure wird mit 3—4 Thln. KOH und wenig Wasser geschmolzen. Die Masse schäumt stark auf und wird bräunlich, man erhitzt nicht zu lange, um Ammoniak- und Chinolinentwicklung zu vermeiden. Die Schmelze löst sich klar in Wasser auf. HCl fällt braune, voluminöse Flocken der neuen Säure, welche einige Male aus kochender verd. HCl und zuletzt unter Zusatz von Thierkohle aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Oxysäure krystallisirt entweder in weissen, kurzen, sternförmig gruppirten oder in langen, feinen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser kaum löslich, in heissem auch noch schwierig, leichter in heissem Alkohol und Eisessig. Schmp. 310°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren gelbe Nadeln. Durch Erhitzen des Silbersalzes entsteht neben Chinolin Carbostyril. Mit PCl_5 wird α-Chlorcinchoninsäure erhalten. Mit JH und P auf 180° erhitzt entsteht eine Base. Ihre Ag-, Ba-, Ca-, Pb-, Hg- und Ag-Salze sind ziemlich leicht löslich.

Salze: Silbersalz, $C_{10}H_6NO_3Ag$; weisse Schuppen oder Flocken, $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu$, hellgrüne Nädelchen.

Aethoxylcinchoninsäure, $C_9H_5N(O\overset{\alpha}{C}_2H_5)\overset{\gamma}{C}OOH$ (157). Die gechlorte Säure wird mit einer Natriumalkoholatlösung gekocht. Der Rückstand nach dem Verjagen des Alkohols mit verd. HCl oder H_2SO_4 angesäuert; die Chlorchinolinsäure bleibt ungelöst; das saure Filtrat wird mit Na_2CO_3 nahezu neutralisirt und mit $C_2H_3O_2Na$ versetzt, die Ausfällung wird durch Kochen mit Wasser und Thierkohle gereinigt.

Der Aether erscheint in schönen, haarförmigen Nadeln. Schmp. 145—146°; er ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, ebenso in verdünnten Mineralsäuren.

Salze: Bleiacetat erzeugt einen schwer löslichen Niederschlag.

Silbersalz, $[C_9H_5N(OC_2H_5)CO_2Ag + C_9H_5N(OC_2H_5)COOH]$, entsteht durch Umkrystallisiren des auf Zusatz von $AgNO_3$ entstehenden, gelatinösen Niederschlag aus sehr viel heissem Wasser.

Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{11}NO_3HCl)_2PtCl_4$, ein schön krystallisirendes Salz.

Erhitzt man den Aether auf 230—240°, wobei er bei 146° klar schmilzt, bei 170° zu einer Krystallmasse erstarrt, pulvert die Schmelze, schüttelt mit kalter Sodalösung und krystallisirt den Rückstand, so erhält man in schönen Nadeln den isomeren

Aethylester der Oxycinchoninsäure, $C_9H_5N(\overset{\alpha}{O}H)CO_2\overset{\gamma}{C}_2H_5$ (157). Schmp. 206 bis 207° C.

Diäthyläther, $C_9H_5N(O\overset{\alpha}{C}_2H_5)(CO_2\overset{\gamma}{C}_2H_5)$, entsteht durch Vermischen des äthoxylsauren Silbersalzes mit C_2H_5J und als Nebenprodukt bei der Destillation des sauren äthoxylsauren Silbers.

Kynurensäure, Oxychinolincarbonsäure, $C_9H_5(\overset{?}{O}H)(\overset{?}{C}OOH)N + H_2O$ (158). Dieselbe ist von LIEBIG im Harn von Hunden gefunden worden, die ausschliesslich mit Fett oder sehr fettreichen Substanzen gefüttert wurden. KRETSCHY fand indess, dass die Ausbeute an Säure bei ausschliesslicher Fleischnahrung am grössten sei.

Zur Darstellung wird der frisch gelassene Harn sofort filtrirt, mit HCl angesäuert. Man lässt die angesammelte Tagesquantität 24 Stunden stehen. Der Niederschlag wird filtrirt und gut ausgewaschen. Die lufttrockne Substanz wird öfters in verdünntem, kaltem Ammoniak gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt.

Ein anderes Verfahren giebt HOFMEISTER an (Zeitschr. f. phys. Chemie V, pag. 70). 10 Liter Hundeharn werden mit 1 Liter conc. HCl und so lange mit Phosphorwolframsäure versetzt, als noch eine Fällung entsteht. Diese wird mit verdünnter H_2SO_4 (5:100 H_2O), bis kein Chlor mehr nachweisbar ist und darauf mit Barytwasser angerührt, siedend mit Barythydrat stark alkalisch gemacht und filtrirt. Nachdem überschüssiges Barythydrat durch CO_2 entfernt ist, wird das Filtrat concentrirt. HCl scheidet dann die Kynurensäure aus.

Dieselbe krystallisirt in silberglänzenden, schmalen Nadeln (wahrscheinlich rhombisch). Sie verliert ihr Krystallwasser erst bei 140—145° C. Schmp. 257 bis 258° C. In Wasser fast unlöslich, löslich in heissem Alkohol und etwas in Aether. Mit KOH längere Zeit geschmolzen geht sie unter CO_2-Abspaltung in Kynurin über. Mit Bromwasser behandelt entsteht Tetrabromkynurin und CO_2. Mit Zn im CO_2-Strom geglüht wird Chinolin und CO_2 gebildet. Mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung oxydirt entsteht Kynursäure, ein Isomeres der Carbostyrilsäure (102). Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine unbeständige Acetylverbindung, mit PCl_5 und $POCl_3$ erwärmt eine gechlorte Säure.

Salze: Bariumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, feine, seideglänzende, pfriemenähnliche Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich sind. Beim Trocknen über H_2SO_4 geht 1 Mol. H_2O fort, der Rest bei 150—155° C. Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 2H_2O$, feine, seideglänzende, schneeweisse Nadeln, die etwas löslicher sind als die des Baryt-

salzes. Kupfersalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + 2H_2O$, entsteht auf Zusatz von $CuCl_2$ zur neutralen Ammonsalzlösung. Gelblichgrüne Fällung mikroskopischer Nadeln, die äusserst schwer löslich sind. Silbersalz, $C_{10}H_6NO_3Ag + H_2O$. Ein weisser, beständiger Niederschlag auf Zusatz von $AgNO_3$ zur neutralen Ammonsalzlösung. Das Wasser ist nicht ohne Zersetzung auszutreiben. Ammonsalz, $C_{10}H_6NO_3 \cdot NH_4$, ungemein löslich, entsteht durch Ueberleiten von Ammoniakgas über die trockne Säure. Kaliumsalz, $C_{10}H_6NO_3K + 2H_2O$. Lange, flaumige, seideglänzende Nadeln, die sehr leicht löslich sind. Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl$, wird durch Wasser zerlegt.

α-1-Methylchinolincarbonsäure, Orthochinaldincarbonsäure, DÖBNER u. MILLER, Ber. 17, pag. 938. Aus Anthranilsäure, Paraldehyd und conc. HCl. Farblose Nadeln. Schmp. 151° C. Bei höherer Temperatur verdampft sie unter theilweiser Zersetzung und Abspaltung von Chinaldin. Etwas löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol. Aus Wasser umkrystallisirt enthält die Säure $\frac{1}{2}H_2O$.

Salze: Chlorhydrat, $C_{11}H_9NO_2$, HCl, krystallisirt aus wenig heissem Alkohol in schiefen Täfelchen.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, grosse, rothe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Kupfersalz, $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$, dunkelgrüne, kleine Nadeln. Bei 100° C. getrocknet entweicht nur 1 Mol. H_2O.

α-3-Methylchinolincarbonsäure, Parachinaldincarbonsäure, $\overset{3}{CO}OHC_9H_5\overset{\alpha}{C}H_3N$, entsteht aus Paramidobenzoesäure, Paraldehyd und conc. HCl. Nadeln, nicht ohne Zersetzung sublimirbar. Die Säure ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich, leicht in siedendem Alkohol. Schmp. 259° C., sich vorher bei 240° C. bräunend (s. Berl. Ber. 17, pag. 939).

Salze: Chlorhydrat, $C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$, feine Nadeln, welche sich allmählich in gut ausgebildete Prismen verwandeln (aus heisser, salzsaurer Lösung). Das Salz ist schwer löslich in HCl und wird von ihr aus wässriger Lösung ausgefällt.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, tafelförmige, monokline Krystalle. Nur in heissem, salzsäurehaltigem Wasser löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 100° C., auch über H_2SO_4.

Chromat, $(C_{11}H_9NO_2)_2Cr_2O_7H_2$, rothe Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

Calciumsalz, $(C_{11}H_8NO_2)_2Ca + 2H_2O$, federartig gruppirte Krystalle. Schwer löslich in Essigsäure. Das Krystallwasser entweicht erst bei 250° C. vollständig.

Silbersalz, $C_{11}H_8NO_2Ag$, fällt auf Zusatz von $AgNO_3$ zur Ammonsalzlösung als gallertartiger Niederschlag, der durch Kochen in ein schwer lösliches, krystallinisches Pulver übergeht.

Kupfersalz, $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 6H_2O$, kleine, concentrisch verwachsene Blättchen.

Bleisalz. Gut ausgebildete Prismen.

α-4- oder α-2-Methylchinolincarbonsäure, Metachinaldincarbonsäure, $\overset{4}{CO}OHC_9H_5\overset{\alpha}{C}H_3N$, wird gewonnen aus Metamidobenzoesäure, Paraldehyd und conc. HCl. Lange, seideglänzende Nadeln. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht, namentlich in heissem. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in feinen, wolleartigen Nadeln. Schmilzt bei 285° C., unter Bräunung bei 270° C. (s. Berl. Ber. 17, pag. 941).

Salze: Chlorhydrat, $C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$, kleine Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser; in salzsäurehaltigem sehr schwer löslich.

Platindoppelsalz, $4(C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl)PtCl_4$ (?) monokline Prismen.

Chromat, $(C_{11}H_9NO_2)_2Cr_2O_7H_2$, goldgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln.

Calciumsalz, $(C_{11}H_8NO_2)_2Ca + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Essigsäure.

Silbersalz, $C_{11}H_8NO_2Ag$, voluminöser Niederschlag, der in der Wärme krystallinisch wird.
Kupfersalz, $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 3H_2O$, blaugrüner Niederschlag, der sich nach und nach in hellgrüne Täfelchen verwandelt. Das Krystallwasser ist nur durch die Elementaranalyse bestimmbar.

Aniluvitoninsäure, Methylchinolincarbonsäure(?), $C_9H_5CH_3{\cdot}COOH$, hat BÖTTINGER entdeckt (159).

Darstellung: 1 Mol. Brenztraubensäure wird mit einer etwas mehr als 1 Mol. entsprechender Menge Anilin gemischt und mit Wasser verdünnt in einem Kolben unter Ersatz des verdunstenden Wassers zwei Stunden lang gekocht. Nach Zusatz von HCl wird die Flüssigkeit eingedampft. Der hinterbleibende, dickliche Syrup wird, um ein Harz zu entfernen, mit viel Wasser versetzt und filtrirt. Etwas salzsaures Anilin wird durch Zerlegen mit Ammoniak und Aufnehmen in Aether beseitigt. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich dann das salzsaure Salz ab.

Die Säure entsteht auch beim Kochen der Anilbrenztraubensäure, und wird durch Zerlegen des salzsauren Salzes durch Wasser in glänzenden Blättchen gewonnen, welche bei 241—242° C. schmelzen; sie sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen z. Th. in kleinen Nadeln.

In kaltem Wasser löst sie sich schwierig, in heissem leichter, leicht in Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren und Alkalien nehmen sie sehr leicht auf unter Bildung von Salzen. Bei der Destillation mit Natronkalk geht Chinolin über, bei derjenigen mit Aetzkalk Methylchinolin. Reducirt man sie mit Zn und HCl, so entstehen Anilin und das salzsaure Salz eines Körpers, der auf Zusatz von $PtCl_4$ unter Abscheidung von Pt wahrscheinlich das Platindoppelsalz der Aniluvitoninsäure liefert. Brom oder Chlorhydrat wirken auf die in Chloroform suspendirte Säure addirend ein; doch werden sie durch Wasser wieder vollkommen abgespaltet. Erhitzt man Brom im geschlossenen Rohr mit der Säure, so entsteht neben Additionsprodukten eine unlösliche Bromverbindung.

Salze: Chlorhydrat, $C_{11}H_9NO_2{\cdot}HCl$, lange, farblose Nadeln, die sich leicht in verd. HCl, schwieriger in conc. HCl lösen. Alkohol nimmt sie in der Wärme reichlich auf. Wasser zerlegt das Salz in seine Componenten. Bromhydrat, $C_{11}H_9NO_2{\cdot}HBr + 2H_2O$ und $C_{11}H_9NO_2{\cdot}BrH + \frac{1}{2}H_2O$. Die erste Modification scheidet sich aus verdünnten Lösungen in prächtig irisirenden, grossen, prismatischen, tafelartigen Krystallen ab, die zweite aus heiss gesättigten Lösungen beim raschen Abkühlen in langen Spiessen. Chloroplatinat, $(C_{11}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, durch Versetzen einer Lösung des Chlorhydrats mit $PtCl_4$ und Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser. Bariumsalz, $(C_{11}H_9NO_2)_2Ba$, entsteht durch Lösen der Säure in Barytwasser. Nadeln oder compakte Krystalle, die in kaltem und heissem Wasser schwer löslich sind. Silbersalz, $C_{11}H_9NO_2Ag$, weisses krystallinisches Pulver, das in NH_3 und HNO_3 leicht löslich ist und bis auf 120° C. ohne Zersetzungerhitzt werden kann.

Jodmethylverbindung. Beim Erhitzen des in Methylalkohol gelösten Chlorhydrats mit Jodmethyl resultirt ein in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches aus Aether-Alkohol in cantharidenglänzenden Krystallen anschiesst. Schmp. bei 218° C. Bei 164° C. findet schon Zersetzung statt.

αβ-Methylchinolincarbonsäure, $C_{11}H_9NO_2$.

Darstellung: Die Säure wird gewonnen durch Erhitzen ihres Esters mit NaOH auf dem Wasserbade oder mit wässriger HCl auf 120° C.; aus der Lösung fällt sie bei vorsichtiger Neutralisation als schwer löslicher, weisser, krystallinischer Niederschlag.

Die Säure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser fast unlöslich; aus viel Alkohol krystallisirt sie in farblosen, breiten Nädelchen. Schmp. 234° C.

Das salzsaure Salz ist in überschüssiger HCl schwer löslich und liefert mit $PtCl_4$ ein Doppelsalz.

αβ-Methylchinolincarbonsäureäthyläther, $C_9H_5N(CH_3)(CO_2C_2H_5)$ (160).

Darstellung: Eine wässrige Lösung von Orthoamidobenzaldehyd wird mit einer alkalischen Lösung von Acetessigester versetzt; die Flüssigkeit trübt sich, und nach kurzer Zeit entstehen lange, weisse Nadeln des Esters, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

Der Ester ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und Mineralsäuren leicht löslich, nicht in Wasser. Schmp. ca. 71° C.

Salze: $(C_{13}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, wird gefällt aus salzsaurer Lösung mit $PtCl_4$ und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Breite, goldgelbe Nadeln.

γα(?)-Methylchinolincarbonsäure, Lepidincarbonsäure, $C_9H_5\overset{\gamma}{C}H_3\overset{\alpha}{C}OOHN$ (161).

Darstellung: Zu 5 Grm. Flavenol, das in wenig sehr verdünnter Natronlauge gelöst ist, fügt man nach und nach eine kalt gesättigte Lösung von 30 Grm. $KMnO_4$ hinzu; sobald die Energie der Einwirkung nachlässt, wird dieselbe durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Man filtrirt, stumpft nahezu mit verd. HNO_3 ab und engt die nur noch schwach alkalische Flüssigkeit ein. Die sich abscheidenden Salpeterkrystalle werden entfernt, die Lösung kalt mit HNO_3 genau neutralisirt und mit Bleinitrat gefällt; das Bleisalz wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit H_2S behandelt; nach Verdunsten des Filtrats resultiren gelb gefärbte Nadeln der Säure, welche aus wenig Wasser mit Hilfe von Thierkohle gereinigt werden.

Die Lepidincarbonsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, besitzt einen gelben Stich. Ihr Verhalten erinnert an die organischen Amidosäuren. Sie schmilzt bei 182° unter stürmischer CO_2-Entwicklung unter Hinterlassung eines Oeles, welches wohl mit γ-Lepidin identisch ist.

Das Platindoppelsalz bildet schöne, goldgelbe, flache Tafeln, welche lichtbeständig sind, das Blei-, Baryt- und Silbersalz sind in kaltem Wasser schwer löslich. Das Nickelsalz ist leicht löslich.

Acridinsäure, αβ-Chinolindicarbonsäure, $C_9H_5(COOH)_2N + 2H_2O$, erhielten GRAEBE und CARO durch Oxydation des Acridins mit $KMnO_4$ (162).

Sie lösten 10 Grm. salzsaures Acridin in der geringsten Menge heissen Wassers, setzten NaOH bis zur schwachen Alkalinität hinzu. Zu der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung liessen sie äusserst langsam Chamäleonlösung (60 Grm. $KMnO_4$, 1000 Grm. H_2O) zufliessen, filtrirten vom Mangan ab und fällten mit HCl.

Feine Nadeln, die aus einer warmen, concentrirten Lösung in Tafeln wieder erscheinen. Kaum löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Aether nimmt wenig auf. Auf 120—130° C. erhitzt spaltet sich CO_2 ab und es bildet sich β-Chinolincarbonsäure. Mit Aetzkalk geglüht entstehen Chinolin, Spuren von Indol und CO_2.

αβγ-Chinolintricarbonsäure, $C_9H_4N(\overset{\alpha\beta\gamma}{COOH})_3$ (163), ist erhalten worden durch Oxydation des Methylacridins; eine syrupförmige, in Wasser äusserst lösliche Säure, deren mit Ammoniak neutralisirte Lösung nicht mit $CaCl_2$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$, dagegen mit $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ Niederschläge giebt.

Silbersalz, $C_{12}H_4NO_6Ag_3$; es zersetzt sich plötzlich beim Erhitzen und ist sehr hygroscopisch.

αβ-Oxychinolinmethylketon $C_9H_5(\overset{\alpha}{O}H)(\overset{\beta}{C}OCH_3)N$ (164).

Darstellung: Erhitzt man Orthoamidobenzaldehyd und Acetessigester, so tritt bei ca. 160° C. lebhafte Reaction ein unter Entwicklung von Alkohol und Wasserdämpfen; das feste, krystallinisch erstarrende Reactionsprodukt wird durch Mischen mit Aether vom Acetessigäther befreit und aus Eisessig umkrystallisirt.

Das Carbostyrilmethylketon bildet feine, weisse Nadeln. Schmp. 232°; es ist isomer mit den Lepidincarbonsäuren, löst sich nicht in kohlensaurem Natron, leicht in verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch CO_2 wieder gefällt. Salze mit Mineralsäuren konnten ihrer Leichtlöslichkeit wegen nicht er-

halten werden; die gebräuchlichen Lösungsmittel lösen schwierig; aus viel heissem Wasser scheidet sich das Oxyketon in feinen, verfilzten Nadeln aus.

αβ-Oxychinolinphenylketon, $C_9H_5(\overset{\alpha}{O}H)(CO \cdot \overset{\beta}{C}_6H_5)N$. Darstellung: Wird auf dieselbe Weise wie das Oxymethylketon durch Erhitzen des Orthoamidobenzaldehyds mit Benzoylessigester dargestellt. Ist schwieriger löslich als die vorhergehende Verbindung. Schmp. 270° C.

α-Acetonylchinolin, $C_9H_6(CH_2\overset{\alpha}{C}OCH_3)N$ (164), haben E. FISCHER und KUGEL durch Reduction des o-Nitrocinnamylacetons gewonnen.

Zur Darstellung wird eine concentrirte alkoholische Lösung des Nitroketons mit überschüssiger $SnCl_2$-Lösung zum Sieden gebracht. Die Reduction ist vollendet, wenn auf Zusatz von Wasser kein Oel mehr ausgeschieden wird. Durch überschüssiges NaOH fällt Acetonylchinolin als Oel aus, welches in der Kälte sofort erstarrt. Man extrahirt zur weiteren Reinigung mit Aether; die nach dem Verdunsten desselben verbleibende Substanz wird in verd. HCl gelöst, kalt mit Thierkohle entfärbt und mit Natronlauge gefällt.

Das Acetonylchinolin krystallisirt aus heissem Wasser in langen, goldgelben Nadeln. Schmp. 76° C. In kaltem Wasser kaum löslich, schwierig in heissem Wasser. Es destillirt theilweise unzersetzt. Die wässrige Lösung färbt Seide und Wolle gelb. Mit Säuren bildet es leicht lösliche Salze. Mit HCl oder H_2SO_4 auf 160—170° C. erhitzt entsteht Chinaldin.

α-Naphtochinolin, $C_{13}H_9N$, hat SKRAUP (166) folgendermaassen dargestellt:

28 Grm. α-Naphtylamin, 13 Grm. Nitrobenzol, 50 Grm. Glycerin und 40 Grm. H_2SO_4 werden im Oelbade gegen 160° C. erhitzt. Es tritt heftige Reaction ein und der Kolben wird herausgehoben. Ist die Reaction ruhiger geworden, so wird sie 5 Stunden lang bei derselben Temperatur fortgeführt. Man fällt, wie beim β-Naphtochinolin beschrieben, partiell mit KOH die Harze u. s. w. Die nach dem Verflüchtigen des Aethers gewonnene Base wird in das neutrale Sulfat übergeführt und das schwer lösliche Sulfat des unveränderten Naphtylamins durch Lösen in Wasser abgeschieden. Zu dem Filtrat wird so lange $K_2Cr_2O_7$ zufliessen gelassen, als noch Ausscheidung des blauen Oxydationsprodukts des α-Naphtylamins erfolgt. Die gelbe Lösung scheidet auf Zusatz von NH_3 ein in der Kälte leicht erstarrendes Oel ab, das nach einmaliger Fraction ein reines Produkt liefert. Ausbeute 25%.

α-Naphtochinolin stellt, wenn rein, ein farbloses Oel dar, welches beim Zusatz bereits krystallisirter Substanz sofort erstarrt zu strahlig angeordneten, blendendweissen Prismen; leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, in einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und Aether. Schmp. bei 50° C. Siedep. 251° C. bei 747 Millim. Druck. SKRAUP vindicirt der Base folgende Struktur:

```
       CH  CH
  HC/‾‾\/‾‾\CH
    |   |   |
  HC\__/\__/\CH
      C   |   |
      H   N\_/CH
             C
             H
```

Durch Oxydation des α-Naphtochinolins erhält man α-Phenylpyridindicarbonsäure, aus welcher durch Destilliren über Aetzkalk α-Phenylpyridin und aus diesem durch Oxydation Picolinsäure entsteht.

Salze: Platindoppelsalz, $(C_{13}H_9NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Auf Zusatz von $PtCl_4$ zu einer stark verdünnten, salzsauren Lösung der Base fallen mikroskopische, lichtgelb gefärbte Prismen; in Wasser und verdünnter Salzsäure schwierig löslich; das Krystallwasser entweicht bei 110° C. Saures Sulfat, $C_{13}H_9NH_2SO_4$; schwach gelbliche Prismen, in Wasser äusserst

leicht, schwer in kochendem Alkohol löslich; kann bis 160° erhitzt werden. Chlorhydrat, $C_{13}H_9NHCl$, erscheint aus wässriger Lösung als ein Aggregat schwach gelber Nädelchen; in absolutem Alkohol nicht, sehr leicht in verdünntem Alkohol und Wasser löslich. Pikrat, $C_{13}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, hellgelbe, mikroskopische Prismen.

β-Naphtochinolin (166), $C_{13}H_9N$.

Darstellung: 28 Grm. β-Naphtylamin, 13 Grm. Nitrobenzol, 50 Grm. Glycerin und 40 Grm. engl. H_2SO_4 werden vor dem Rückflusskühler erhitzt. Gegen 150° tritt lebhafte Reaction ein; der Kolben wird aus dem Bade gehoben, schliesslich lässt man bei 150—160° durch fünf Stunden die Reaction sich vollziehen, es ist dann alles Nitrobenzol verschwunden. Man fügt eine concentrirte Lösung von 20 Grm. Aetzkali zu der mit ihrer dreifachen Menge Wasser verdünnten Masse, trennt durch Filtration vom Theer; das Filtrat wird nun mit Aether überschichtet und unter Schütteln und sorgsamer Kühlung alkalisch gemacht. Das Naphtochinolin geht in den Aether über, der nach dem Trocknen mit Pottasche abgetrieben wird. Die zurückbleibende Base wird zur Reinigung zwei Mal über freiem Feuer destillirt oder auch nur einmal destillirt und in ihr Sulfat übergeführt.

Frisch dargestellt ist das β-Naphtochinolin farblos, kleinstrahlig krystallinisch, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und verdünnten Säuren, schwierig in Wasser, aus welchem es in kleinen, glänzenden, schneeweissen Schüppchen krystallisirt; mit der Zeit färbt es sich röthlich bis gelblichbraun. Mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig. Schmp. 90° C. Durch Oxydiren entsteht Phenylpyridindicarbonsäure, welche sich durch vorsichtiges Erhitzen in β-Phenylpyridinmonocarbonsäure verwandelt; aus dieser geht durch weiteres Oxydiren Nicotinsäure hervor. Auf diese Thatsache gestützt ertheilt SKRAUP dem β-Naphtochinolin folgende Strukturformel:

```
HC⁄ CH ⁀C⁄ CH ⁀CH
|        |        |
HC⁀ CH ⁄C⁀  C  ⁄CH⁀N
             |      |
            HC⁀ CH ⁄CH
```

Reactionen: Fe_2Cl_6 erzeugt in der alkoholischen Lösung der Base braune Färbung, später fallen eisenhydroxydähnliche Flocken aus; $FeSO_4$ nichts, $AgNO_3$ einen gallertartigen, beim Schütteln krystallinisch werdenden Niederschlag, der nicht ohne Zersetzung im heissen Wasser löslich ist; $Cu(C_2H_3O_2)_2$, eine olivengrüne, bei weiterem Zusatz smaragdgrüne Färbung; es erfolgt Trübung und Ausfallen hübscher, grüner Kryställchen in Prismenform.

Salze: Chlorhydrat, $C_{13}H_9NHCl + 2H_2O$. Lange, weisse, spröde Nadeln, durch Zusatz von conc. HCl zur alkoholischen Lösung der Base, welche in Wasser leicht löslich, nicht aber zerfliesslich sind. Im Röhrchen sublimirbar mit schwacher HCl-Entwicklung; Krystallwasserbestimmung nicht ausführbar.

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_9NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$; röthlich gelber Niederschlag, in Wasser unlöslich, in HCl sehr schwer löslich.

Bichromat, $(C_{13}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$; gelber, krystallinischer Niederschlag, aus der schwefelsauren Lösung der Base mit wässeriger CrO_3-Lösung gefällt.

Pikrat, $C_{13}H_9NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$; lichtgelber Niederschlag, der, aus heissem Alkohol oder Benzol gelöst, beim Erkalten in feinen Prismen ausfällt. Schmp. 251—252° C.

Jodmethylat, $C_{13}H_9N$, $CH_3J + 2H_2O$. 1½ Mol. CH_3J werden der Base, welche in der 12fachen Menge Aether gelöst ist, zugesetzt; nach und nach erscheinen feine, grüngelbe Nadeln, die aus Wasser umkrystallisirt werden und dann lichtgelb sind. Schmp. 200—205° C. Die Lösungen fluoresciren schwachblau.

Phenanthroline sind bis jetzt zwei bekannt; das eine ist aus Metadiamido-

benzol, das andere, das Pseudophenanthrolin, aus Paradiamidobenzol mittelst der Glycerinsynthese von SKRAUP dargestellt worden; sie haben folgende Constitution:

```
           H                          H
           C                          C
     HC γ  β  α CH              N  α  β CH
      |         ||              |       ||
      C    =    CN              C    γ  CH
 HC        C                HC       C
  ||       |                 ||      |
 HC   C  =  C   CH           HC   C = C   CH
      |     γ ||                  |   γ ||
     NC  α  β CH                  N  α  β CH
          C                          C
          H                          H
   Phenanthrolin             Pseudophenanthrolin.
```

Dieselben gehen bei der Oxydation in Dipyridylcarbonsäuren über, welche der Diphensäure entsprechen.

Phenanthrolin, $C_{12}H_8N_2 + 2H_2O$ (167). Dasselbe erhielt auch LA COSTE aus Metanitranilin, Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 anstatt des erwarteten Metanitrochinolins.

Darstellung: 95 Grm. Zinndoppelsalz des m-Diamidobenzols, 15 Grm. m-Dinitrobenzol, 100 Grm. Glycerin und 100 Grm. conc. H_2SO_4 werden 6 Stunden lang bei mässigem Sieden erhalten am Rückflusskühler; die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird von ausgeschiedenem Harz filtrirt, alkalisch gemacht und oft mit Aether, dem etwas Alkohol zugefügt wird, ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird mit HCl behandelt und die dunkelrothbraune, salzsaure Lösung eingedampft bis zur beginnenden Krystallisation und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Das ausfallende Chlorhydrat wird abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Mutterlaugen werden mehrere Male ebenso behandelt, die letzte Krystallisation aber durch poröse Mittel von ihr getrennt; den Krystallen der ersten wie der folgenden Abscheidungen haften noch fremde Substanzen an, die durch Oxydation entfernt werden. Man löst also das Chlorhydrat in Wasser, versetzt mit der berechneten Menge $K_2Cr_2O_7$, worauf das in kaltem Wasser schwer lösliche Chromat in langen, gelben Nadeln fällt; dieses, mit Wasser gewaschen, in Wasser suspendirt, wird in der Wärme durch Ammoniak zerlegt; zuerst scheidet sich die Base als Oel ab und erstarrt dann zu einem Brei feiner Nadeln. Ausbeute, auf das Diamin bezogen, = 70 ℔.

Um die wasserfreie Base zu erhalten, trocknet man entweder über H_2SO_4 oder durch 1—2stündiges Erhitzen auf 100° und destillirt; zuerst geht etwas wasserhaltige Base über, die in ineinandergeschobenen Tafeln erstarrt; man destillirt nochmals.

Das Phenanthrolin krystallisirt als Hydrat in langen, weichen Nadeln, die über H_2SO_4 getrocknet bei 65·5° schmelzen; das Destillat bildet vierseitige Täfelchen, welche bei 78—78·5° C. schmelzen und ziemlich hygroskopisch sind. Siedep. weit über 360°. Die Base löst sich kaum in kaltem Wasser, leichter in kochendem; Alkohol löst sie sehr leicht, dagegen Aether, Benzol, Petroleumäther fast gar nicht; die kalte, wässrige Lösung reagirt nahezu neutral, die kochend concentrirte alkalisch. Mit Sn und HCl entsteht ein Gemenge von Tetra- und Octohydrobasen.

Salze: Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl + H_2O$; basisches Chlorhydrat, krystallisirt in langen, weissen Prismen auf Zusatz von Alkohol zu einer salzsauren Lösung; in Wasser sehr leicht löslich; wird bei 120° wasserfrei. Dichlorhydrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HCl + H_2O$, neutrales Salz, ist wenig beständig. Krystallform der des basischen entsprechend. Es entsteht durch Auflösen in möglichst wenig conc. HCl bei gelinder Wärme. Nitrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot HNO_3$. Man löst die Base in conc. HNO_3, verdünnt mit Wasser und fügt NH_3 hinzu, ohne die saure Reaction zu vernichten, es fallen alsdann glänzende, dünne Prismen, die mit absolutem Alkohol

zur Reinigung ausgekocht werden. Bichromat, $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$; goldgelbe, glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, weit leichter in heissem, noch besser in verd. HCl löslich sind. Pikrat, $C_{12}H_8N_2C_6H_2OH(NO_2)_3$; lichtgelbe, mikroskopische Prismen, die bei 205° sintern und bei 238—240° schmelzen und in kochendem Alkohol sehr schwer löslich sind. Sulfat und Tartrat sind dargestellt worden, beide sind in Alkohol, letzteres auch in Wasser sehr schwer löslich.

Jodmethylat, $C_{12}H_8N_2CH_3J + H_2O$. 4 Thle. Methyljodid, 5 Thle. Methylalkohol werden mit 1 Thl. Base 2—3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt; die resultirenden, dunkelgelben, centimeterlangen, breiten Prismen werden aus heissem Wasser umkrystallisirt; Verhalten dem der analogen Chinolinverbindung ganz ähnlich; merkwürdig ist hier, dass nur 1 Mol. CH_3J in Reaction kommt, also die Addition nur an einem Pyridinkern stattfindet.

Bromadditionsprodukte, Octobromid, $C_{12}H_8N_2Br_8$, fällt auf Zusatz von Brom zu einer heissen, alkoholischen Phenantrolinlösung in rothen Krystallen. Schmp. 176—178° C.

Dibromid, $C_{12}H_8N_2Br_4$, entsteht bei der Einwirkung von Bromwasser auf die wässerige Lösung des Phenantrolins als hellgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. Schmp. 149°. Erhitzt man denselben kurze Zeit vorsichtig mit Alkohol, so entstehen dunkelrothe Krystalle von der Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2Br_2 + C_{12}H_8N_2 \cdot HBr$, die mit Wasser erwärmt Br entwickeln. Schmp. 178° C. Setzt man das Kochen des Dibromids mit Alkohol fort, so erhält man schliesslich die farblosen Nadeln des Bromhydrats, $C_{12}H_8N_2 \cdot HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Schmp. 278—280° C.

Bromsubstitutionsprodukte entstehen, wenn Phenantrolin mit Brom und Wasser in Röhren erhitzt wird. Anscheinend ein Gemenge von Di- und Tribromprodukten.

Oxyphenanthrolin, $C_{12}H_7OHN_2$ (168), tritt als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phenanthrolins aus Metanitranilin u. s. w. auf und krystallisirt entweder in kurzen, schwach gelbgefärbten Nadeln oder in zu Rosetten vereinigten, vierseitigen Tafeln. Schmp. 159—160° C. Diese Oxybase löst sich leicht in kalter, verdünnter Natronlauge und wird durch CO_2 wieder ausgefällt und ist reichlich löslich in warmem Alkohol, Benzol und verdünnten Säuren; La Coste vermuthet das Hydroxyl in der α-Stellung.

Salze: $[C_{12}H_7(OH)N_2HCl]_2PtCl_4 + 1$ oder $1\frac{1}{2}H_2O$; feine, gelbe Nädelchen.

Pseudophenanthrolin, $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (169).

110 Grm. Zinndoppelsalz des Paradiamidobenzols, 31 Grm. Nitrobenzol, 100 Grm. Glycerin und 100 Grm. engl. H_2SO_4 werden am Rückflusskühler 5—6 Stunden bis zum mässigen Sieden erhitzt. Die Reaction ist stets unvollständig, in Folge dessen unangegriffenes Nitrobenzol mit Wasserdampf entfernt werden muss. Man verfährt weiter, wie beim Phenanthrolin angegeben ist, doch bestehen die Krystallisationen aus einem Gemenge des salzsauren Pseudophenanthrolins und des salzsauren Diamins. Die Trennung gelingt durch conc. HCl, welche aus concentrirter wässriger Lösung nur das Diamin fällt; das eingeengte Filtrat wird nochmals so behandelt und der letzte Rest des Diamins beseitigt; die überschüssige HCl wird durch Eindampfen verjagt und $K_2Cr_2O_7$ in der Kälte zugefügt. Das Chromat wird mit Wasser ausgewaschen und in der Wärme mit NH_3 zersetzt; die Base fällt als gelbliches Oel, das bald erstarrt.

Die reine Base geht oberhalb der Thermometergrenze als farbloses Oel über, das zu einer schneeweissen Masse erstarrt, die leicht zerreiblich, aus kleinen Prismen zusammengesetzt ist und am Licht sich röthet. Es empfiehlt sich, bei der Destillation die Gefässe mit CO_2 zu füllen. Schmp. sowohl der wasserhaltigen als wasserfreien Base 173° C.

Das Krystallwasser entweicht schon an freier Luft, bei 100° unter Verlust eines Theils der Substanz. Wasser löst die Base in der Wärme leicht, ebenso Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Siedhitze; verdünnte Säuren nehmen sie leicht auf ohne Fluorescenzerscheinung.

Reactionen: Die schwach alkalisch reagirende, alkoholische Lösung färbt sich mit Fe_2Cl_6 rothgelb. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ scheidet grüne Flocken ab, welche in der Wärme krystallinisch werden;

$AgNO_3$ erzeugt eine Gallerte, welche in der Hitze sich in schimmernde Nädelchen verwandelt; $FeSO_4$ bildet nach längerem Stehen eine gelblichgrüne Trübung.

Salze: Monochlorhydrat, $C_{12}H_8N_2HCl + 2H_2O$; lässt sich darstellen durch Verdampfen gleicher Moleküle Base und Säure. Weisse Blättchen, welche aus absolutem Alkohol als Nädelchen wieder erscheinen.

Dichlorhydrat, $C_{12}H_8N_2 2HCl$, krystallisirt aus Lösungen der Base in überschüssiger HCl in grossen, dicken, durchsichtigen Prismen, die krystallwasserfrei sind. Krystallform: monoklin. $a:b:c = 1{\cdot}2369:1:0{\cdot}8913$; $\eta = 102^0\ 53'$.

Bichromat, $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$; feine Nadeln oder Prismen von schön orangegelber Farbe, die zu schmalen Blättchen gereiht sind; schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Platindoppelsalz, $C_{12}H_8N_2(HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$; orangegelber, feiner Niederschlag, der in Wasser nicht, in kochender HCl sehr schwer löslich ist.

Jodmethylat, $C_{12}H_8N_2$, $CH_3J + H_2O$; citronengelbe Nadeln; sie entstehen, wenn die in Methylalkohol gelöste Base mit einem Molekül CH_3J versetzt bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird; die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit derjenigen der folgenden Dijodmethylverbindung fast vollkommen überein. KOH fällt ein Oel, das krystallinisch wird (Pseudophenanthrolin?).

Dijodmethylat, $C_{12}H_8N_2(CH_3J)_2 + H_2O$. Erhitzt man 1 Thl. Base, 5 Thle. CH_3J und 10 Thle. Methylalkohol 3 Stunden auf 100—110°, so erhält man ein Gemenge grosser, rothbrauner Krystalle der Dijodmethyl- und kleiner, gelber Krystalle der Monojodmethylverbindung; erstere werden durch öfteres Umkrystallisiren von letzteren, welche etwas leichter in Wasser löslich sind, getrennt. Dicke Tafeln oder mit ihrer Basis aufeinandergestellte Doppelpyramiden, die in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich sind, ebenso in verdünntem Weingeist, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. KOH färbt die alkoholische Lösung kirschroth; beim Erwärmen scheidet sich ein dunkles, geruchloses Oel ab.

Bromadditionsprodukte: Lässt man Bromwasser auf die salzsaure Base in wässeriger Lösung einwirken, so entsteht ein gelber, zersetzlicher Niederschlag, $C_{12}H_8N_2Br_4$. Dieses Tetrabromid geht unter Braunfärbung und Abgabe von Brom in das Dibromid, $C_{12}H_8N_2Br_2$, über. Dieses löst sich zuerst in wenig warmem Alkohol und scheidet sich alsbald in langen, gelben Nadeln: $C_{12}H_8N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ aus. Kocht man längere Zeit, so erhält man das Bromhydrat des Pseudophenanthrolins.

Acridin, $C_{13}H_9N$ (170).*) Ueber dasselbe hat v. RICHTER (Bd. 1, pag. 30) schon berichtet. Indess haben kürzlich BERNTHSEN (174) und FISCHER dasselbe synthetisch dargestellt, seine Constitution ermittelt und RIEDEL (Ber. 16, pag. 1609) hat seine Zugehörigkeit zur Chinolingruppe festgestellt. BERNTHSEN gelang die Synthese durch Erhitzen eines Gemisches von Diphenylamin und Ameisensäure mit Chlorzink; FISCHER gleichzeitig und unabhängig von ihm durch Erhitzen von Formyldiphenylamin mit Chlorzink und eines Gemenges von Diphenylamin und Chloroform mit Chlorzink; ferner GRÄBE beim Durchleiten von Ortholylanilin durch eine bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Röhre. Aus diesen Processen ergiebt sich für das Acridin folgende Strukturformel:

```
            H
      CH    C    CH
  HC⁄  \C⁄ | \C⁄  \CH
  |     |  |  |     |
  HC\  ⁄C\ | ⁄C\  ⁄CH
      CH    N    CH
```

Diese ist weiter bestätigt worden durch die Oxydation des β-Aethylchinolins,

*) Eine ausführliche Abhandlung über Acridin erschien während des Druckes von A. BERNTHSEN in LIEBIG's Annalen Bd. 224. Heft 1 und 2.

welches eine Säure liefert, welche identisch ist mit der durch Abspaltung einer Carboxylgruppe aus der Acridinsäure gewonnenen Säure.

Salze: Acridinsulfat, $(C_{13}H_9N)_2H_2SO_4 + H_2O$, krystallisirt aus einer Lösung der Base in nur wenig überschüssiger Säure. Goldgelbe Nadeln oder ziemlich grosse Säulen.

Saures, schwefelsaures Acridin, $2C_{13}H_9N \cdot 3H_2SO_4$, scheidet sich aus einer stark schwefelsauren Lösung in gelben Nadeln ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser geht es in das neutrale Salz über. Chlorhydrat, $C_{13}H_9N \cdot HCl + 2H_2O$; bräunlichgelbe, lange Säulen; in Wasser leicht löslich. Platindoppelsalz, $(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$; mikroskopische, in Wasser kaum lösliche Nadeln. Golddoppelsalz, $(C_{13}H_9NHCl)AuCl_3$; gelbe, krystallinische Fällung, in Wasser unlöslich. Quecksilberdoppelsalz, $(C_{13}H_9NHCl)_2HgCl_2$; gelber, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Saures, chromsaures Salz, $C_{13}H_9N \cdot H_2Cr_2O_7$; orangegelbe Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in viel kochendem leichter löslich. Salpetersaures Salz, $C_{13}H_9N \cdot HNO_3$, in Wasser leicht lösliche, gelbe Nadeln. Schwefligsaures Acridin, $(C_{13}H_9N)_2H_2SO_3$ (171), wird durch Einleiten von SO_2 in eine Lösung von salzsaurem Acridin in Form von unlöslichen, röthlichbraunen Nadeln dargestellt oder auch durch Vermischen der Lösungen von salzsaurem Acridin und schwefligsaurem Natron und Ansäuren mit HCl. Es ist beständig. Ueberschüssige HCl oder H_2SO_4, ebenso NH_3 und Alkalien wirken zersetzend ein. Schwefligsaures Acridinnatron, $C_{13}H_9N, HSO_3Na$, bildet sich, wenn man das Ansäuren nach dem Vermischen der Lösungen von salzsaurem Acridin und schwefligsaurem Natron unterlässt, in farblosen Säulen, die in Wasser, welches überschüssiges neutrales oder schwefligsaures Natron enthält, beständig sind und daraus umkrystallisirt werden können. Beim Erhitzen der reinen Lösungen entsteht Acridin, bei vorsichtigem Zusatz von HCl entsteht $(C_{13}H_9N)_2H_2SO_4$.

Hyperjodid, $C_{13}H_9NHJJ_2$ (?), entsteht auf Zusatz von Jodlösung zu einer alkoholischen oder wässerigen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes in braunrothen Krystallen, die aus heissem Alkohol gereinigt werden. Grosse, braunrothe Tafeln; in Wasser unlöslich.

Jodäthylat, $(C_{13}H_9N)_2C_2H_5J$ und $C_{13}H_9N \cdot C_2H_5J$; entstehen gleichzeitig beim Kochen der Base mit C_2H_5J. Die erste Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich; grosse, röthliche Nadeln. Die andere ist in Wasser leicht löslich; kleine, rothe Nadeln; sie geht allmählich in die erste Verbindung über. Beide Verbindungen bilden bei häufigem Umkrystallisiren Acridin zurück.

α-Mononitroacridin, $C_{13}H_8NNO_2$ (170), wird neben β-Mononitroacridin und Dinitroacridin erhalten, wenn man Acridin mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·45) erwärmt; man verdünnt mit Wasser; es fällt Binitroacridin, in der Lösung sind die salpetersauren Mononitrobasen; diese werden durch NH_3 zerlegt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt. Es scheidet sich zuerst das schwer lösliche

α-Nitroprodukt aus. Goldgelbe, glänzende Blättchen, dem Chloranil ähnlich. Diese schmelzen bei 214° und sublimiren unverändert. In Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in siedendem, wenig in Aether, ziemlich reichlich in Chloroform. Bildet mit Säuren Salze, deren Lösungen nicht fluoresciren.

β-Mononitroacridin. Dampft man das alkoholische Filtrat vom α-Nitroprodukt ein, so erhält man ein Gemenge beider. Man krystallisirt so lange um, bis die Krystalle bei 154° C. schmelzen. Harte Blättchen oder Tafeln, die in heissem Alkohol sehr leicht, weniger in kaltem löslich und in Wasser unlöslich sind. Bildet mit Säuren Salze.

Binitroacridin, $C_{13}H_7N(NO_2)_2$. Dasselbe entsteht am reichlichsten, wenn Acridin mit einem Gemisch von H_2SO_4 und HNO_3 einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wird. Der auf Zusatz von Wasser sich abscheidende gelbrothe Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Röthlichgelbe Tafeln. In Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich, reichlicher in siedendem Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Hydroacridin, $C_6H_4 \langle {CH_2 \atop NH} \rangle C_6H_4 \cdot C_{13}H_{11}N$ (172), haben Gräbe und Caro durch Reduction des Acridins in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam erhalten. Dieselben schrieben ihm die Formel $C_{26}H_{20}N_2$ zu, aber die gegebene scheint nach der Silbernitratreaction, welche Bernthsen und Bender ausführten, die richtige zu sein und vielmehr dem unlöslichen

Hydroacridin zuzukommen. Es krystallisirt in farblosen Säulen aus Alkohol und sublimirt unzersetzt in derselben Form. Schmp. 169° C. Zerfällt beim Erhitzen auf 300° C. in Wasserstoff und Acridin. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether. Es giebt mit Säuren keine Salze und wird aus einer Lösung in Vitriolöl durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. CrO_3 oxydirt es zu Acridin.

Unlösliches Hydroacridin, $C_{13}H_{11}N$ (GRAEBE), $C_{26}H_{20}N$ (BERNTHSEN), wird gewonnen, wenn alkoholische Acridinlösung in der Siedhitze mit Natriumamalgam behandelt wird. Farbloser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol unlöslicher Niederschlag. Es löst sich in heissem Nitrobenzol und erwärmtem Vitriolöl, dabei in Acridin übergehend.

Acridinoctohydrür, $C_{13}H_{17}N$ (173), hat GRÄBE gewonnen durch Erhitzen von Acridin mit Phosphor und HJ auf 220—230° C. Das ausgeschiedene jodwasserstoffsaure Salz wird zerlegt und die Hydrobase aus Alkohol in farblosen Blättchen oder Tafeln gewonnen. Schmp. 84° C., Siedep. bei 320° C. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid erzeugen in der Wärme Acetyl- bezw. Benzoylverbindungen. Mit Jodmethyl wird die Methylbase gewonnen. In Gegenwart von NH_3 reducirt die Base Silbersalze.

Chlorhydrat, $C_{13}H_{17}N \cdot HCl$, farblose Tafeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich sind.

Methylacridin, $C_{13}H_8CH_3N$, ist von BERNTHSEN und BENDER entdeckt worden und wird ähnlich wie Flavanilin durch Erhitzen von Diphenylamin, Eisessig und Chlorzink gewonnen (174). Zur Isolirung bedient man sich des salzsauren Salzes. Die Base krystallisirt aus Ligroin in farblosen, tafelförmigen Krystallen und schmilzt bei 114° C.; ihr Verhalten ist dem des Acridins sehr ähnlich, doch ist die Löslichkeit in Wasser geringer. Durch nascirenden H entsteht eine krystallisirbare Hydroverbindung, die durch conc. HNO_3 wieder oxydirt wird; durch Permanganat entsteht eine Chinolintricarbonsäure.

Methylacridin-Jodmethylat, $C_{14}H_{11}N$, CH_3J, bildet sich beim Erwärmen von Methylacridin mit überschüssigem CH_3J auf 100° C. Schöne, seideglänzende, rothe Nadeln. In heissem Wasser leicht, in heissem Alkohol schwer löslich. Schmp. 185° C. Durch Fällen einer wässrigen Lösung mit NaOH entsteht die noch nicht genauer präcisirte Ammoniumbase.

Butylacridin, $C_{13}H_8N(C_4H_9)$ (Ann. 224), wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Valeriansäure und Diphenylamin mit Chlorzink. Die freie Base ist schwierig krystallisirbar. Destillirt fast unzersetzt.

Salze: Chlorhydrat, $C_{17}H_{17}N \cdot HCl$, dunkelgelbe oder braungelbe, glänzende, längliche, schief abgeschnittene Säulen oder kalkspathähnliche Krystalle (aus Alkohol). Schmp. 191° C. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Fluorescenz in verdünnter Lösung blaugrün.

Nitrat, $C_{17}H_{17}N$, HNO_3, glasglänzende, orangegelbe Säulen. In reinem Wasser nicht ohne Dissociation löslich. Schmp. 139° C.

Chromat, $C_{17}H_{17}N \cdot H_2CrO_4$, rothgelber Niederschlag mikroskopischer Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Hydrobutylacridin, $C_{17}H_{19}N$, entsteht durch Reduction der Butylbase mit HCl und Zn-Staub und krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, weissen Blättchen. Leicht löslich in Aether. Schmp. 98—100° C.

Phenylacridin, $C_{13}H_8(C_6H_5)N$ (174). Diese Base entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Diphenylamin und Benzoesäure mit Chlorzink in einer Ausbeute von 48 ⅌; ferner durch Einwirkung von Benzonitril auf salzsaures Diphenylamin im geschlossenen Rohr auf 230—250° C. In geringer Menge findet sie sich auch im Reactionsprodukt von Benzotrichlorid auf Diphenylamin. Ihr Schmelzpunkt ist bei 181° C. gefunden worden, indess zeigen manche reine Präparate einen solchen bei 179—180° C. Ueber 360° C. destillirt sie unzersetzt. In Benzol ist sie leicht löslich, mässig leicht in Aether, in kaltem und relativ auch in heissem Alkohol schwer löslich, die sauren Lösungen fluoresciren grünlich. Mit 1 Mol. Krystallbenzol krystallisirt das Phenylacridin in dicken, gelblichen Prismen des monoklinen oder triklinen Systems, die ungemein

rasch verwittern. Unter Umständen erhält man benzolfreie, tafelförmige, monokline, gelbe Krystalle mit sechseckiger Basis, die auch aus Alkohol erhalten werden. $a:b:c = 0{\cdot}5875:1:0{\cdot}5014$; $\beta = 51^0\,23'$.

Erhitzt man die Base 1—2 Minuten mit conc. HNO_3, so entstehen auf Zusatz von Wasser gelbe Blättchen eines Nitroproduktes. Reductionsmittel erzeugen eine farblose, nicht basische Hydroverbindung. Es ist bis jetzt nicht gelungen, eine Chinolintricarbonsäure zu gewinnen, denn die Base ist gegen Permanganat beständig, ebenso gegen Salpetersäure. Chromsäure in Eisessig verbrennt sie bis zur Benzoesäure etc. Die Salze dissociiren beim Uebergiessen mit Wasser sofort.

Salze: Chlorhydrat, $C_{19}H_{13}N$, HCl, krystallisirt aus heisser, salzsaurer Lösung in prächtigen, granatrothen bis rothgelben, nadelförmigen, schmalen Prismen. Schmp. über 220^0 C.

Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$, ist aus salzsäurehaltigem Alkohol in granatrothen Nädelchen erhalten worden.

Nitrat, zarte, dünne, gelbe Nädelchen oder lange, platte Nadeln, ungemein schwierig löslich in salpetersäurehaltigem Wasser (1:1000).

Sulfat, gelbrothe, compakte, rhombische Krystalle, die in heissem Wasser sehr leicht löslich sind.

Pikrinsäure, K_2CrO_4, $HgCl_2$, KJ, geben gelbe Niederschläge.

Phenylacridiniummethyljodid, $C_{19}H_{13}N, CH_3J$, entsteht, wenn die Base mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr auf 70—100^0 C. erhitzt wird. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in schwarzen, glänzenden Krystallen, die fein zerrieben ein zinnoberrothes Pulver darstellen. Versetzt man seine wässrige Lösung mit Silberoxyd, Natronlauge oder Ammoniak, so fällt:

Phenylacridiniumhydroxyd, $C_{19}H_{13}NCH_3OH$, als eine in Wasser unlösliche Verbindung, zuerst milchig und weich. Diese wird aus Alkohol in Prismen erhalten. Schmelzpunkt 108^0 C. Beim Trocknen bei 70^0 C. färbt sie sich stets etwas roth, ohne indess verändert zu werden. Mit JH und Alkohol entsteht wieder das Jodid. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen neben etwas Harz Acridin und Methylalkohol. Als starke Base nimmt sie Säuredämpfe aus der Luft unter Gelbfärbung auf. Ihr Chlorid bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln, ihr Nitrat schwer lösliche, gelbe, lange Nadeln. K_2CrO_4, $HgCl_2$, $PtCl_4$, JK, J_2 geben analoge Niederschläge wie das Phenylacridin. Die verdünnten Lösungen ihrer Salze mit Ausnahme des Jodids fluoresciren stark grün.

Dinitrophenylacridin, $C_{19}H_{11}(NO_2)_2N$, entsteht, wenn Phenylacridin mit 2 Mol. HNO_3 nitrirt wird. Hellgelb. Löst sich in HCl in der Hitze.

Trinitrophenylacridin, $C_{19}H_{10}(NO_2)_3N$, gewinnt man durch Nitriren des Phenylacridins in einem Gemisch von HNO_3 und H_2SO_4. Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Toluol). In HCl kaum löslich.

Diamidophenylacridin ist nach O. FISCHER und G. KÖRNER (Berl. Ber. 17, pag. 203) identisch mit Chrysanilin.

Triamidophenylacridin bildet sich bei der Reduction des Trinitrophenylacridins mit Sn und HCl oder Eisessig mit Zn-Staub. Nicht näher untersucht.

Phenylacridindisulfosäure, $C_{19}H_{11}N(SO_3H)_2$, entsteht beim Sulfuriren des Phenylacridins mit rauchender H_2SO_4 bei 140—160^0 C. Die freie Säure ist noch nicht rein dargestellt; ihre wässrigen Lösungen zeigen prächtige, grüne Fluorescenz. Das Natronsalz, $C_{19}H_{11}N(SO_3Na)_2$, krystallisirt in weissen Nadeln und fluorescirt in seinen sehr verdünnten Lösungen blau. In der Kalischmelze sollen sich geringe Mengen Dioxyphenylacridin bilden.

Hydrophenylacridin, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH(C_6H_5)\diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C_6H_4$. Dieses wird gebildet, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Zinkstaub erhitzt oder die warme, alkoholische Lösung der Base mit Natriumamalgam behandelt. Im ersten Falle trennt man den Zinkstaub von der keine organische Substanz enthaltenden Flüssigkeit und kocht ihn mit Alkohol aus; es scheiden sich alsbald prächtige Nadeln der Hydroverbindung ab, die bei 163—164^0 C. schmelzen. Durch Oxydation mittelst Silbernitrat wird sie in die ursprüngliche Base übergeführt. Das abgeschiedene Silber entspricht 2 Atomen H. Die Hydrobase zeigt keine basischen Eigenschaften. Erhält man sie kurze Zeit im Sieden oder kocht sie mit wenig Wasser, verdünnter H_2SO_4 oder verdünnter HNO_3 u. s. w., so erfolgt Rückbildung.

Methyl-Hydrophenylacridin, $C_{19}H_{14}NCH_3$. Dieses gewinnt man durch Erhitzen der Hydrobase mit 1 Mol. Jodmethyl auf 130—140° C. Das Produkt aus Alkohol umkrystallisirt liefert weisse Nadeln oder Prismen. Schmp. 104° C. Ohne Analogon ist das Verhalten dieser Verbindung gegen Oxydationsmittel. Wird nämlich ihre alkoholische Lösung mit $NaNO_2$ und HCl behandelt, so entsteht sofort gelbe Farbe und grüne Fluorescenz. Nach Verjagen des Alkohol, Aufnehmen in Wasser und Fällen mit Alkali gewinnt man das schon beschriebene Methylphenylacridiniumhydroxyd.

Acetylhydrophenylacridin, $C_{19}H_{14}NC_2H_3O$. Dieses durch 4stündiges Erhitzen des Phenylacridins mit Essigsäureanhydrid entstehende Acetylderivat wird durch Ueberschichten seiner Benzollösung mit Ligroin in harten Krystallen gewonnen. Schmp. 128° C. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich.

Trinitroacridincarbonsäure, $C_{13}H_5(NO_2)_3N{\cdot}COOH$ (Ann. 224), bildet sich beim Erhitzen des Methylacridins mit HNO_3 (1,33) am Rückflusskühler. Gelbe, glänzende Prismen, welche in den meisten Lösungsmitteln sich schwer lösen. Zersetzt sich bei 190° C.

Acridylbenzoesäure, $C_{13}H_8N{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO_2H$ (Ann. 224), wird bereitet durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid, Diphenylamin und Chlorzink. Gelbes, krystallinisches Pulver. In kochendem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, aus welchem sie in Nadeln krystallisirt. In Aether, Chloroform und Benzol auc hsehr wenig löslich. Auf 300° C. erhitzt bleibt sie unverändert. Wird sie sehr hoch erhitzt, so spaltet sich CO_2 ab unter Bildung von Phenylacridin.

Salze: Chlorhydrat: $C_{20}H_{13}NO_2{\cdot}HCl$, kleine Nadeln, auch kleine Tafeln von dunkelgelber Farbe. Schwer löslich in heissem Wasser, leichter in heisser HCl, etwas in siedendem Alkohol. Schmp. 163° C. unter Gasentwicklung.

Natronsalz, $C_{20}H_{12}NO_2Na + (1\frac{1}{2}H_2O ?)$, entsteht auf Zusatz von conc. NaOH zu einer erhitzten Lösung der Säure in verd. NaOH, bis die entstehende Trübung verschwindet. Beim Erkalten scheiden sich perlmutterglänzende, farblose Blättchen oder lange Nadeln aus.

Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$, hat GRAEBE in neuester Zeit aus Anthramin, Nitrobenzol, H_2SO_4 und Glycerin synthetisch dargestellt (176).

Darstellung: 1 Th. Alizarinblau wird mit 10 Thln. Zn-Staub vermischt, am besten in einer bis zum Hals gefüllten Retorte rasch destillirt; die übergehende Base setzt sich erstarrend im Retortenhals fest und wird aus Alkohol umkrystallisirt, wobei Alizarinblau ungelöst bleibt. Spuren von Anthracen werden durch Auflösen der Base in HCl beseitigt.

Die Base krystallisirt in Blättchen oder Tafeln, die sich leicht bräunlich färben; sublimirt in farblosen Blättchen; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Schmp. 170° C. Siedep. 446° C. Die Lösungen fluoresciren intensiv blau. Die Salze sind alle gelb gefärbt und besitzen eine intensiv grüne Fluorescenz.

Salze: Chlorhydrat, $C_{17}H_{11}N$, HCl, bildet aus Wasser krystallisirt kleine, gelbe Säulen, aus alkoholischer Lösung der Base mit HCl gefällt feine, gelbe Nadeln; wenig löslich in kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Jodhydrat, $C_{17}H_{11}N$, HJ, krystallisirt aus Wasser in dunkelgelben Nadeln und ist noch schwerer löslich als das Chlorhydrat.

Saures Sulfat, $C_{17}H_{11}N$, H_2SO_4, fällt in gelben Nadeln auf Zusatz verd. H_2SO_4 zu einer alkoholischen Lösung der Base; reichlich löslich in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, kaum in Alkohol.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$, gelbe, mikroskopische Nadeln, in Wasser unlöslich.

Pikrat, $C_{17}H_{11}N$, $C_6H_2OH(NO_2)_3$, feine, gelbe Nadeln, die sich in Wasser nicht, in Alkohol kaum lösen; Ammoniak zerlegt dieselben.

Jodäthylat, $C_{17}H_{11}N$, C_2H_5J, wird durch Erwärmen äquivalenter Mengen der Base und Jodäthyl im geschlossenen Rohre auf 100° C. in goldgelben Nadeln gewonnen; in heissem Wasser sich reichlich lösend, weniger in kaltem Wasser und Alkohol; grüne Fluorescenz. Mit Silberoxyd behandelt entstehen in Wasser leicht lösliche, gelbe Krystalle einer Ammoniumbase.

Anthrachinonchinolin, $C_{17}H_9O_2N$ (176). Darstellung: Man löst 1 Th. Anthrachinolin in Eisessig und fügt in der Siedhitze nach und nach 2—3 Thle. CrO_3 hinzu; die grüne, essigsaure Lösung wird in Wasser gegossen, wobei das Chinon zum Theil sofort, zum Theil nach dem Erkalten in feinen Nadeln sich abscheidet. Man reinigt aus Benzol.

Das Chinon krystallisirt und sublimirt in gelben Prismen oder Nadeln. Schmp. 185° C. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Alkohol und sehr leicht in Benzol. Bei Gegenwart von Zn-Staub wird es von verdünnter Natronlauge wie Anthrachinon gelöst mit intensiverer Farbe als dieses. CrO_3 greift es äusserst schwierig an; H_2SO_4 erzeugt bei Temperaturen über 100° C. Sulfosäuren. Zn-Staub regenerirt dasselbe zu Anthrachinolin; die Salze sind meistens unbeständig.

Salze: $C_{17}H_9NO_2$, $C_6H_2OH(NO_2)_3$, gelbe Nadeln, die in kaltem Alkohol und Benzol schwer, leichter in kochendem löslich sind.

Chlorhydrat, $C_{17}H_9NO_2$, HCl, gelbe Nadeln, welche sofort entstehen, wenn man trockenes HCl-Gas in die Lösung des Chinon in Toluol leitet; sie sind schwer in Wasser löslich und werden durch dasselbe zersetzt.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$, hellgelber, krystallinischer Niederschlag, nicht beständig.

BEREND.

Chinone.*) Allgemeines. Unter Chinonen versteht man eine Gruppe bisher ausschliesslich bei den sogen. aromatischen Verbindungen beobachteter

*) 1) WOSKRESENSKY, Ann. 27, pag. 268; vergl. auch WÖHLER, Ann. 45, pag. 354. 2) GERHARD, Traité 3, pag. 131. 3) KOLBE, Lehrbuch I, pag. 475. 4) SCHRADER, Ber. 8, pag. 759. 5) KEKULÉ, Ann. 137, pag. 127. 6) KOLBE, Journ. pr. Chem. 111, pag. 136. 7) B. SCHEID, Ann. 218, pag. 217. 8) GRÄBE, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 39. 9) GRÄBE, Ann. 146, pag. 1. 10) ZINCKE, Ber. 6, pag. 137. 11) FITTIG, Ber. 6, pag. 167. 12) CARIUS, Ann. 143, pag. 315. 13) CARSTANJEN, J. pr. Chem. [2] 8, pag. 9. 14) HERRMANN, Ann. 211, pag. 306. 15) LERCH, Ann. 124, pag. 24. 16) WÜRTZ, Dict. Art. Rhodizonique. 17) NIETZKI, Ann. 215, pag. 129. 18) NIETZKI, Ann. 215, pag. 135. 19) WICHELHAUS, Ber. 12, pag. 1504. 20) H. SCHULZ, Ber. 15, pag. 653. 21) ZINCKE, Ber. 16, pag. 1555. 22) SCHRADER, Ann. 158, pag. 250. 23) GRIESS u. MARTIUS, Ann. 134, pag. 376. 24) J. pr. Chem. [2] 8, pag. 2. 25) WÖHLER, Ann. 51, pag. 152. 26) HOFMANN, Jahresber. 1863, pag. 415 u. 422; MEYER u. ADOR, Ann. 159, pag. 7. 27) STRECKER, Ann. 107, pag. 233; STENHOUSE, Ber. 89, pag. 247. 28) NIETZKI, Ann. 215, pag. 127. 29) Ibid., pag. 129 ff. 30) WICHELHAUS, Ber. 5, pag. 248, 846. 31) WICHELHAUS, Ber. 12, pag. 1501. 32) STÄDELER, Ann. 69, pag. 314. 33) WICHELHAUS, Ber. 5, pag. 848. 34) GEUTHER, Ann. 219, pag. 90. 35) STÄDELER, Ann. 69, pag. 302. 36) STÄDELER, Ann. 69, pag. 302. 37) LEVY u. SCHULZ, Ann. 210, pag. 145. 38) LAUBENHEIMER, Ber. 9, pag. 770. 39) LEVY u. SCHULZ, Ann. 210, pag. 150. 40) CARIUS, Ann. 143, pag. 316. 41) KRAFFT, Ber. 10, pag. 800. 42) WESELSKY, Ber. 3, pag. 646. 43) GRÄBE, Ann. 146, pag. 9. 44) SCHMITT u. ANDRESEN, J. pr. Chem. 23, pag. 436. 45) CARSTANJEN, Ber. 2, pag. 633. 46) KNAPP u. SCHULZ, Ann. 210, pag. 174. 47) STENHOUSE, Ann. Suppl. 6, pag. 208. 48) LEVY u. SCHULZ, Ber. 13, pag. 1430. 49) SARAUW, Ann. 209, pag. 106. 50) BÖHMER, Journ. pr. Chem. [2] 24, pag. 464. 51) PRUNIER, Ann. chim. [5] 15, pag. 67. 52) STENHOUSE, Ann. Suppl. 8, pag. 20. 53) HERRMANN, Ber. 10, pag. 110. 54) LOSANITSCH, Ber. 15, pag. 474. 55) LEVY u. SCHULZ, Ann. 210, pag. 160. 56) LEVY, Ber. 16, pag. 1444. 57) KRAUSE, Ber. 12, pag. 53. 58) BENEDIKT, Monatsh. 1, pag. 347. 59) ETARD, Ann. chim. [5] 22, pag. 273. 60) HESSE, Ann. Chem. 114, pag. 293. 61) LEVY u. SCHULZ, Ann. 210, pag. 184. 62) HOFMANN, J. 1863, pag. 514. 63) WICHELHAUS, Ber. 5, pag. 851. 64) ZINCKE, Ber. 16, pag. 1555. 65) NEUHÖFFER u. SCHULZ, Ber. 10, pag. 1793. 66) HESSE, Ann. 114, pag. 306. 67) SCHMITT u. ANRESEN, Journ. pr. Chem. [2] 24, pag. 431. 68) A. W. HOFMANN, Ber. 11, pag. 332. 69) MERZ u. ZETTER, Ber. 12, pag. 2040. 70) ERDMANN, Ann. 48, pag. 315. 71) KOCH, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 202. 72) ERDMANN, Journ. pr. Chem. 22, pag. 280. 73) HESSE, Ann. 114, pag. 293. 74) STENHOUSE, Chem. Soc. J. [2] 8, pag. 9. 75) ERDMANN, Ann. 48, pag. 321. 76) STENHOUSE, Ann. 91, pag. 311. 77) SARAUW, Ann. 209, pag. 115. 78) KRAUSE, Ber. 12, pag. 54. 79) LEVY u. SCHULZ, Ann. 210, pag. 163. 80) NIETZKI, Ann. 215,

Körper, welche aus den betr. Kohlenwasserstoffen durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch zwei Atome Sauerstoff hervorgehen. Die Bezeichnung solcher Verbindungen als Chinone ist durch WOSCRESENSKY (1) veranlasst worden; derselbe stellte zuerst deren Prototyp als Zersetzungsprodukt der Chinasäure (s. d.) dar und belegte es deshalb mit dem Namen Chinoyl, der später von BERZELIUS in Chinon umgewandelt wurde.

Da die Constitution der Chinone als aromatischer Verbindungen von der der letzteren abhängig ist, diese aber noch nicht definitiv feststeht, so herrschen auch über die Natur der Chinone zur Zeit noch verschiedene Vorstellungen, von denen keine absolut bewiesen ist.

Während das zuerst bekannte und eingehender untersuchte, vom Benzol C_6H_6 sich ableitende Benzochinon $C_6H_4O_2$ anfänglich von GERHARD (2) und KOLBE (3) als ein Dihydrür $C_6H_2O_2H_2$, von STRECKER (4) dagegen als ein Oxyd C_6H_4OO aufgefasst wurde, zählte es KEKULÉ nach Aufstellung seiner Theorie der aromatischen Verbindungen (5) nicht zu den eigentlichen Benzolderivaten, insofern als in ihm die Ringbindung der Kohlenstoffatome des Benzols entsprechend der Formel $CO = CH - CH = CH - CH = CO$ gelöst sei. Entgegen dieser Auffassung der Chinone als ketonartiger Verbindungen soll in denselben nach neueren Ansichten von KOLBE (6) und GEUTHER (7) Hydroxyl vorhanden sein. Gegenwärtig sind zwei Ansichten über die Constitution der Chinone die herrschenden.

Nach der einen, von GRÄBE (8) herrührenden Anschauung sind in den Chinonen die beiden an Stelle zweier Wasserstoffatome tretenden Sauerstoffatome unter sich mit je einer Valenz gebunden, ähnlich wie man dies für die Superoxyde gewisser Metalle annimmt: $C_6H_4O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix}$. Diese Auffassung stützt sich auf die von GRÄBE (9) bewerkstelligte Ueberführung des Tetrachlorchinons,

---

pag. 138. 81) GRUBER, Ber. 12, pag. 519. 82) NIETZKI, Ann. 215, pag. 141. 83) HERRMANN, Ann. 211, pag. 342. 84) HEBEBRAND, Ber. 15, pag. 1974. 85) MALIN, Ann. 141, pag. 345. 86) GRÄBE, Ann. 146, pag. 55. 87) HESSE, Ann. 114, pag. 293. 88) NIETZKI, Ber. 10, pag. 833. 89) CARSTANJEN, Journ. pr. Chem. [2] 23, pag. 425. 90) NIETZKI, Ann. 215, pag. 158. 91) SOUTHWARTH, Ann. 168, pag. 274. 92) BORGMANN, Ann. 152, pag. 248. 93) KNAPP u. SCHULZ, Ann. 210, pag. 176. 94) GORUP-BESANEZ, Ann. 143, pag. 159. 95) BRÄUNINGER, Ann. 185, pag. 352. 96) CANZONERI u. SPICA, Gaz. chim. 12, pag. 469. 97) v. HAGEN u. ZINCKE, Ber. 16, pag. 1558. 98) Ibid., pag. 1561. 99) STENHOUSE u. GROVES, Ber. 13, pag. 1307. 100) MERZ u. ZETTER, Ber. 12, pag. 2044. 101) CANZONERI u. SPICA, Gaz. chim. 13, pag. 312. 102) ROMMLER u. BOUILHON, Jahresber. 1862, pag. 321. 103) RAD, Ann. 151, pag. 158. 104) NIETZKI, Ber. 13, pag. 472. 105) CARSTANJEN, J. pr. Chem. [2] 23, pag. 423. 106) NIETZKI, Ann. 215, pag. 168. 107) JACOBSEN, Ann. 195, pag. 271. 108) FITTIG u. SIEPERMANN, Ann. 180, pag. 27. 109) LALLEMAND, Jahresber. 1859, pag. 592. 110) CARSTANJEN, Journ. pr. Chem. [2] 15, pag. 410. 111) STEINER, Ber. 11, pag. 289. 112) ANDRESEN, Journ. pr. Chem. [2] 23, pag. 172. 113) LIEBERMANN, Ber. 10, pag. 2177. 114) ZINCKE, Ber. 14, pag. 97. 115) H. SCHULZ, Ber. 16, pag. 900. 116) LADENBURG u. ENGELBRECHT, Ber. 10, pag. 1221. 117) HEINTZEL, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 342. 118) STENHOUSE. Ann. 167, pag. 167. 119) HIRSCH, Ber. 13, pag. 1903. 120) KRAUSE, Ber. 12, pag. 47. 121) SCHMITT u. ANDRESEN, Journ. pr. Chem. [2] 24, pag. 426. 122) ANDRESEN, Journ. pr. Chem. [2] 23, pag. 169. 123) WÖHLER, Ann. 69, pag. 294. 124) WOSKRESENSKY, BERZEL. Jahresber. 26, pag. 801. 125) WICHELHAUS, Ber. 14, pag. 1942. 126) WICHELHAUS, Ber. 16, pag. 2005. 127) NIETZKI, Ber. 16, pag. 2093. 128) NIETZKI, Ber. 16, pag. 2094. 129) MÖHLAU, Ber. 16, pag. 2845. 130) Deutsches Reichspatent No. 15915. 131) HIRSCH, Ber. 13, pag. 1909. 132) SEIFERT, Journ. pr. Chem. [2] 28, pag. 437. 133) ANDRESEN, Ibid., pag. 422.

$C_6Cl_4O_2$, in Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, vermittelst Phosphorpentachlorid, sowie auf manche Analogien der Chinone mit Superoxyden. So oxydiren erstere beispielsweise schweflige Säure zu Schwefelsäure, indem sie selbst unter Aufnahme zweier Atome Wasserstoff in die sogen. Hydrochinone (s. d.) übergehen, welche Dihydroxylverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe darstellen:

$$C_6H_4\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix} + 2H_2O + SO_2 = C_6H_4\begin{matrix}-OH\\ -OH\end{matrix} + H_2SO_4.$$

Von anderer Seite werden die Chinone als Diketone aufgefasst, indem man zwei Carbonyle (CO) in denselben annimmt. Für manche der als Chinone bezeichneten Körper ist diese Anschauung zweifellos richtig, vor allem nach den Untersuchungen von ZINCKE (10) für das vom Anthracen, $C_{14}H_{10}$, derivirende sogen. Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, welches als Diphenylen-Diketon der Formel $C_6H_4\begin{matrix}<CO>\\ <CO>\end{matrix}C_6H_4$ entspricht und sich auch in wesentlichen Punkten, besonders gegenüber Reductionsmitteln und Natriumhydrosulfit, von den meisten übrigen Chinonen unterscheidet. Indess besitzen auch andere sogen. Chinone, z. B. das dem Anthrachinon isomere Phenanthrenchinon nach FITTIG (11) ketonartige Eigenschaften; dieser nimmt daher für sämmtliche Chinone eine dem Anthrachinon ähnliche Constitution an, so dass sich für das Benzochinon, $C_6H_4O_2$, die Formel $C_2H_2\begin{matrix}<CO>\\ <CO>\end{matrix}C_2H_2$ ergeben würde.

Die Chinone sind zumeist, und die der Benzolreihe ausschliesslich, sogen. Paraderivate, d. i. die beiden Sauerstoffatome derselben befinden sich an denjenigen Kohlenstoffatomen, welche, im Sinne der von KEKULÉ aufgestellten Strukturformel des Benzols die Stellung (1:4) zu einander einnehmen. Hiernach entspricht das Benzochinon, je nachdem man die erste oder die zweite der oben entwickelten Anschauungen für wahrscheinlicher erachtet, einer der beiden folgenden Strukturformeln:

$$1.\quad C_6H_4O_2 = \begin{matrix} & C & \\ CH & | & CH \\ \| & O & | \\ & | & \\ & O & \\ CH & | & CH \\ & C & \end{matrix} \qquad \text{oder} \qquad 2.\quad \begin{matrix} & CO & \\ CH & & CH \\ \| & & \| \\ CH & & CH \\ & CO & \end{matrix}$$

Einige der höher molekularen Chinone sind dagegen sogen. Orthoverbindungen, indem die Sauerstoffatome an zwei benachbarte Kohlenstoffatome (1:2) sich gelagert haben. Das β-Naphtochinon sowie das Phenanthrenchinon gehören zu dieser Gruppe. Sogen. Metaverbindungen sind indess unfähig, chinonartige Körper zu bilden.

Die Chinone können z. Th. aus den betr. Kohlenwasserstoffen durch direkte Oxydation erhalten werden. Im Allgemeinen steigt die Leichtigkeit dieser Umwandlung mit der Molekulargrösse der Kohlenwasserstoffe. Das Benzol wird nur durch Chlortrioxyd (12) oder Chromylchlorid (13) in chlorirte Chinone übergeführt, dagegen werden Naphtalin $C_{10}H_8$, Anthracen und Phenanthren $C_{14}H_{10}$, Fluoranthen $C_{15}H_{10}$, Pyren $C_{16}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$, Picen $C_{22}H_{14}$ etc. mit Leichtigkeit durch Chromsäure, resp. Kaliumdichromat und Schwefelsäure, in die betr. Chinone verwandelt. Noch leichter als die Kohlenwasserstoffe gehen die Monosubstitutionsderivate derselben, besonders Phenole und Amine, durch dieselben Oxydationsmittel in Chinone über, und am energischsten diejenigen Disubstitutionsprodukte, welche die für Wasserstoff eingetretenen Gruppen OH, NH_2 oder SO_2OH in der Parastellung enthalten. So geben, wie schon oben erwähnt, die

Paradioxyverbindungen (Hydrochinone), die Paradiamine, die Paramidophenole, die Phenol- und Amin-Parasulfonsäuren mit Leichtigkeit die entsprechenden Chinone. Am grössten ist die Neigung, sich zu Chinonen zu oxydiren, bei den Hydrochinonen, indem oft schon die gelindesten Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, die Chinonbildung veranlassen. — Von besonderem Interesse ist schliesslich noch die synthetische Bildung chinonartiger Körper aus dem den Fettkörpern zugehörenden Bernsteinsäureäther (s. d.) durch die Einwirkung von Natrium (14), welche einen neuen Beweis für die Natur der Chinone als Paraverbindungen liefert, sowie die Thatsache, dass die merkwürdigen aus Kohlenoxydkalium (COK)x bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit sich bildenden Säuren (15) höchst wahrscheinlich als Chinonderivate anzusehen sind (16).

Die Chinone besitzen weder saure, noch alkoholische Eigenschaften; allen aber mit Ausnahme des Anthrachinons kommt die Eigenschaft zu, durch Reductionsmittel, bes. schweflige Säure, zwei Atome Wasserstoff aufzunehmen, und dadurch in Hydrochinone überzugehen, welche als zweiwerthige Phenole anzusehen sind und ebenso leicht wieder zu Chinonen oxydirt werden können (s. oben). Die Chinone der Benzolreihe $C_nH_{2n-8}O_2$ bilden ausserdem bei unvollständiger Reduction die sogen. Chinhydrone, welche auch durch partielle Oxydation der Hydrochinone, am besten durch Eisenchlorid, erhalten werden. Dieselben sind als Additionsprodukte von 1 Mol. Chinon mit 1 Mol. Hydrochinon zu betrachten (17) und lassen sich auch durch Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen beider Componenten darstellen. Aehnliche Additionsprodukte bilden die Chinone auch mit 1 Mol. eines anderen zweiwerthigen und mit 2 Mol. eines einwerthigen Phenols; letztere Körper heissen Phenochinone (18). Unter Umständen verbinden sie sich mit saurem schwefligsaurem Natron nach Art der Ketone. Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure führt sie im Sinne folgender Gleichung in chlorirte resp. bromirte Hydrochinone über (19):

$$C_6H_4{}^{O}_{O} + 2HCl = C_6H_4{}^{OH}_{OH} + Cl_2 = C_6H_3Cl{}^{OH}_{OH} + HCl;$$

und ganz analog bilden Säurehaloide halogenisirte Hydrochinonäther (20) (7).

Zweifellos eine Folge des Sauerstoffgehaltes der Chinone ist die besonders im Vergleich mit den zugehörigen Kohlenwasserstoffen bedeutend gesteigerte Beweglichkeit der übrigen an Kohlenstoff gebundenen Elemente, welche sich durch weiteren Eintritt negativer Elemente oder Atomcomplexe noch erhöht. Die Chinone tauschen durch Einwirkung von Chlor oder Brom leicht sämmtliche an demselben Benzolkern befindliche Wasserstoffatome gegen Halogen ein; diese Halogensubstitutionsprodukte ersetzen ihrerseits zwei Halogenatome schon bei der Einwirkung von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur durch Hydroxyl. Die so entstehenden Oxychinone besitzen den Charakter von Säuren und werden daher als Chinonsäuren bezeichnet (s. Chlor- und Bromanilsäure). Aehnlich wird in den halogenisirten Chinonen durch schwefligsaures Kalium an Stelle des Halogens die Sulfonsäuregruppe (s. Thiochronsäure) und für letztere wieder durch Alkalien Hydroxyl eingeführt, während durch Ammoniak Amide gebildet werden (s. Chloranilamid). Charakteristisch ist sodann für fast alle Chinone, mit Ammoniak, glatter mit Aminbasen, derartig zu reagiren, dass ein resp. zwei Wasserstoffatome des Benzolkernes durch die betr. Amidgruppe ersetzt werden, während gleichzeitig ein resp. zwei andere Moleküle des Chinons zu Hydrochinon reducirt werden (21).

$$\underset{\text{(Chinon)}}{3C_6H_4O_2} + \underset{\text{(Anilin)}}{2C_6H_5NH_2} = \underset{\text{(Dianilidochinon)}}{C_6H_2(NHC_6H_5)_2O_2} + \underset{\text{(Hydrochinon).}}{2C_6H_4{}^{OH}_{OH}}$$

Die Chinone, ihre Derivate und die Chinhydrone sowie Phenochinone sind sämmtlich lebhaft gefärbt, während die Hydrochinone farblos erscheinen. Vorherrschend sind gelbe und rothe Farben; so sind die Chinone der Benzolreihe ausnahmslos gelb, die Farbe der Chinone des Naphtalins, Phenanthrens, Anthracens nähert sich durch Orange dem Roth, und die noch höher molekularen sind ausgesprochen roth; blau sind gewisse chinonartige Derivate des Diphenyls. Viele Chinonderivate besitzen als ausgezeichnete, echte Farbstoffe hervorragende Bedeutung für die Technik: so die salzartigen Verbindungen des Dioxyanthrachinons (Alizarins) und die sogen. Chinonfarbstoffe, welche sich durch Einwirkung tertiärer aromatischer Basen auf chlorirte Chinone bilden.

Die Chinone der Benzolreihe sind ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. löslich, sublimirbar und oft schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig; sie besitzen einen heftig reizenden, jodähnlichen Geruch und färben auch, wie dieses, die Haut braun. Mit der Zunahme des Molekulargewichtes schwächen sich auch hier, wie überall, diese Eigenschaften ab.

In folgendem werden nur die Chinone der Benzolreihe, welche der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-8}O_2$ entsprechen, und deren als Chinonimide und Chinonchlorimide bezeichnete Derivate behandelt; die höher molekularen Chinone finden bei den betr. Kohlenwasserstoffen Erwähnung.

A. Chinone.

1. Benzochinon, Chinon κατ' ἐξοχήν, $C_6H_4O_2$, wie oben erwähnt zuerst aus Chinasäure durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (1), sodann von Wöhler (25) aus Hydrochinon dargestellt und eingehender untersucht, erhält man aus zahlreichen Parasubstitutionsprodukten des Benzols (26) auf die oben angegebene Weise, sowie aus mehreren Pflanzenstoffen durch geeignete Oxydation (27). Die beste Darstellungsmethode ist die aus Anilin (28):

1 Th. Anilin, in 30 Thln. Wasser und 8 Thln. Schwefelsäure gelöst, wird unter Kühlung und Umschütteln langsam mit 3 Thln. rothem chromsaurem Kali versetzt; die ätherischen Extrakte dieser Flüssigkeit hinterlassen nach dem Abdestilliren des Aethers fast reines Chinon, dem Gewichte nach 40—50§ des angewandten Anilins; von geringen Mengen Chinhydron kann es, wenn schon unter starkem Verlust, durch Destillation mit Wasserdämpfen befreit werden.

Das Chinon bildet goldgelbe, bei 115·7° schmelzende Nadeln, sublimirt sehr leicht und langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, riecht erstickend, ist aber nicht giftig; löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. und zersetzt sich in wässriger Lösung allmählich unter Braunfärbung und schliesslich unter Abscheidung eines braunen Pulvers, noch leichter in alkalischer Lösung, wobei sich zugleich unter Absorption von Sauerstoff sogen. Tannomelansäure (Oxychinon) bildet. Reductionsmittel (SO_2, HJ, $SnCl_2$, $Zn+H_2SO_4$ etc.) führen Chinon in wässriger Lösung erst in Chinhydron ($C_{12}H_{10}O_4$), sodann in Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ über; concentrirte Salzsäure liefert Chlorhydrochinon $C_6H_3Cl(OH)_2$ (19), Acetylchlorid Chlorhydrochinonacetat $[C_6H_3Cl(OCOCH_3)_2$ (20, 7), Chlor vorzugsweise Trichlorchinon ($C_6HCl_3O_2$), chlorsaures Kali und Salzsäure vorwiegend Tetrachlorchinon (Chloranil $C_6Cl_4O_2$), Schwefelwasserstoff mit wässriger Chinonlösung braunes, sogen. Sulfohydrochinon ($C_{12}H_{10}S_2O_4$?), mit einer alkoholischen gelbes Sulfohydrochinon ($C_{12}H_{12}SO_4$) (123), Ammoniak verschiedene, schwer oder gar nicht zu reinigende, smaragdgrüne oder braune Substanzen, die wahrscheinlich aus Amidochinonen bestehen (124).

Chinon bildet mit Phenolen und unter Umständen auch mit Nitraminen

Additionsprodukte, die sich durch schöne Krystallisation und Färbung auszeichnen, über deren Constitution indess noch nichts Sicheres bekannt ist.

a) Verbindungen des Chinons mit Phenolen (29). Von diesen ist das am längsten bekannte und bereits von WÖHLER entdeckte am wichtigsten:

Chinhydron, $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$ (25), grüne, metallglänzende Prismen, schwer in Wasser löslich und beim Kochen dieser Lösung in Chinon und Hydrochinon zerfallend, wie es sich umgekehrt durch Vermischen der Lösungen beider in der Kälte ausscheidet. Auch aus Hydrochinon durch Eisenchlorid entstehend (25). Ganz analog giebt Chinon und Resorcin Chinoresorcin, fast schwarze Nadeln mit grünem Reflex. Schmp. gegen 90° (29).

Phenochinon, $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_5OH$, entsteht durch direkte Vereinigung von Phenol mit Chinon und durch Oxydation des ersteren mit Chromsäure (30) in Gestalt rother Nadeln mit grünem Reflex vom Schmp. 71°. Darst. s. (29). Analog wie mit 2 Mol. des einsäurigen Phenols vereinigt sich Chinon mit Hydrochinonmonomethyläther zu

Chinhydrondimethyläther, $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_4{}^{OH}_{OCH_3}$ (31), nicht aber mit den Dialkyläthern des Hydrochinons.

Chlorirte Chinhydrone sind ebenfalls meist nicht durch Vereinigung von Chinon mit gechlorten Hydrochinonen, sondern nur durch Oxydation der letzteren mit Eisenchlorid zu erhalten. Von solchen sind bisher dargestellt worden:

Dichlorchinhydron, $C_{12}H_8Cl_2O_4$ (25).

Tetrachlorchinhydron, $C_{12}H_6Cl_4O_4$ (32).

Hexachlorchinhydron, $C_{12}H_4Cl_6O_4$ (32).

Octochlorchinhydron, $C_{12}H_2Cl_8O_4$ (32).

Pyrogallochinon, $C_{18}H_{16}O_8 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_3(OH)_3$ (?), durch Vereinigung von Pyrogallol mit Chinon, auch durch Oxydation des ersteren (33) entstehend, bildet ziegelrothe, über 200° schmelzende Nadeln.

b) Verbindungen des Chinons mit Nitranilinen (84) entstehen aus Chinon und Ortho-, sowie Para-, nicht aber Metanitroanilin in grossen, rothen Krystallen von wechselnder Zusammensetzung, welche leicht in ihre Componenten zerfallen.

Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte des Chinons erhält man durch Einwirkung von Chlor oder chlorsaurem Kali und Salzsäure, resp. von Brom oder den entsprechenden Bromverbindungen aus Chinon, Chinasäure und zahlreichen, nicht zu den Chinonen zählenden Benzolderivaten, wie Phenol, Anilin, Salicylsäurealdehyd, Anthranilsäure u. s. w. Ebenso werden halogenisirte Hydrochinone zu den entsprechenden halogenisirten Chinonen oxydirt, und ist hierdurch, da erstere aus den Chinonen durch Halogenwasserstoffsäuren sich bilden, ein Weg zur glatten Darstellung derselben aus dem Chinon selbst gegeben. Endlich liefert Benzol durch Chromylchlorid oder chlorige Säure sogleich gechlorte Chinone, wie solche auch durch Oxydation (am besten durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung) aus gechlorten Phenolen oder Aminen erhalten werden.

Monochlorchinon, $C_6H_3ClO_2$, entsteht neben höher chlorirten Produkten durch Destillation chinasaurer Salze mit Braunstein, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure (36), ist aber auf diese Weise nicht vollkommen rein zu erhalten. Man stellt es am besten durch Oxydation des Chlorhydrochinons mit Chromsäuregemisch dar (37). Die Eigenschaften des so gebildeten, gelbrothen, bei 37° schmelzenden Chlorchinons zeigen mit den für Chinon angegebenen ausserordentliche Aehnlichkeit. — Obwohl nach den gegenwärtig herrschenden Anschauungen über das Benzol und die Chinone isomere Monosubstitutionsprodukte derselben nicht möglich erscheinen, soll doch ein isomeres Chlorchinon vom Schmp. 120° in Gestalt flacher, gelber Nadeln beim Kochen von Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge entstehen (38).

Von den drei möglichen Dichlorchinonen, $C_6H_2Cl_2O_2$, sind bisher zwei bekannt, welche nach der relativen Stellung der beiden Chloratome bezeichnet werden.

Para- oder α-Dichlorchinon, (Cl:Cl = 1:4), durch Oxydation von p-Dichlorhydro-

chinon (39) oder p-Dichloranilin (39), sowie von Benzol mit chloriger Säure, besser mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure (40) zu erhalten. Dunkelgelbe Tafeln vom Schmp. 159° (39) oder 164° (41); in Wasser nicht, den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als Monochlorchinon.

Meta- oder β-Dichlorchinon, (Cl:Cl = 1:3), wird am besten durch Oxydation von Trichlorphenol durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung gewonnen (42) und bildet strohgelbe Nadeln vom Schmp. 120°.

Trichlorchinon, $C_6HCl_3O_2$, nur in einer Modification möglich und auch bekannt, bildet sich beim Behandeln von Chinon (1), Chinasäure (32), Phenol (43), p-Amidophenol (44), Benzol (45) etc. mit Chlor oder Chlorgemischen, am besten durch Eintragen einer bei 100° vollzogenen Lösung von 1 Thl. Phenol in 1 Thl. H_2SO_4 in eine heisse Lösung von 4 Thln. chlorsaurem Kali und Zufügen überschüssiger concentrirter Salzsäure (46). Die Trennung vom zugleich entstandenen Tetrachlorchinon geschieht durch Ueberführung der Chinone in die Hydrochinone, von denen sich nur das der Trichlorverbindung in heissem Wasser löst (43). Trichlorchinon bildet gelbe Blätter, die sich leicht nur in heissem Alkohol und Aether lösen, und schmilzt bei 165—166° (43). Abgesehen von der typischen Reaction der Chinone überhaupt liefert es mit Phosphorpentachlorid bei 200° Perchlorbenzol (9), mit alkoholischem Kali Chloranilsäure (s. diese) und mit den aromatischen Aminen in alkoholischer Lösung dunkelbraune, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Verbindungen.

Tetra- oder Perchlorchinon (Chloranil), $C_6Cl_4O_2$, ganz wie voriges und neben demselben durch anhaltendes Chloriren sehr vieler aromatischer Substanzen, wie Isatin, Anilin, Phenol, Chinasäure, Salicylsäure, Nitro- und Amidobenzoesäure, Tyrosin etc. entstehend, wird auch aus Trichlorchinon und conc. Salzsäure durch Oxydation des so gebildeten Tetrachlorhydrochinons (46) oder aus Trichlorchinon und Chlorjod (47) erhalten, aber am bequemsten durch Behandeln von Phenol zuerst mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, sodann mit Chlor bei Gegenwart von Jod (47) dargestellt. Chloranil bildet goldgelbe Blättchen, die, ohne vorher zu schmelzen, bei 150° langsam, über 200° schnell sublimiren, noch schwerer löslich sind als Trichlorchinon, und selbst von conc. Salpeter- und Schwefelsäure kaum angegriffen werden. Phosphorpentachlorid liefert Perchlorbenzol (9), Reductionsmittel und Halogenwasserstoffsäuren (48) Tetrachlorhydrochinon, und Acetylchlorid den Essigester desselben (43); in den letzten beiden Fällen unter Freiwerden des Halogens:

$$C_6Cl_4O_2 + 2HBr = C_6Cl_4(OH)_2 + Br_2 \quad \text{und}$$
$$C_6Cl_4O_2 + 2CH_3CO\cdot Cl = C_6Cl_4(OCOCH_3)_2 + Cl_2.$$

Durch Kali entsteht das Kaliumsalz, durch Ammoniak resp. Anilin das Amid resp. Anilid der Chloranilsäure (s. d.), durch schwefligsaure Salze Sulfonsäuren des Hydrochinons resp. Derivate derselben (s. Thiochronsäure) und mit tertiären aromatischen Basen violette Farbstoffe (125, 126).

Monobromchinon, $C_6H_3BrO_2$, durch Oxydation von Bromhydrochinon mit Eisenchlorid (49) erhalten, bildet treppenförmig übereinander gelagerte Tafeln und schmilzt bei 55—56°.

Dibromchinone, $C_6H_2Br_2O_2$, sollen in vier Isomeren existiren. Die relative Stellung der Bromatome in denselben ist indess noch nicht ermittelt, und es werden jedenfalls mindestens zwei derselben identisch sein, da die Theorie nur die Existenz dreier Isomeren zulässt. Dibromchinon vom Schmp. 188° bildet sich aus Dibromhydrochinon und Bromwasser (49), ein solches vom Schmp. 76° aus p-Diazodibromphenol (50), ein anderes, bei 122° schmelzendes, entsteht zuweilen bei der Oxydation von Tribromphenol mit rauchender Salpetersäure (39), und ein viertes vom Schmp. 88° soll, neben Tribromchinon, durch Erhitzen von Quercit, $C_6H_{12}O_5$, mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf 180° entstehen (51).

Tribromchinon, $C_6HBr_3O_2$, aus Tribromhydrochinon (49) und durch Reduction von Bromanil (52) zu erhalten, entsteht auch aus Succinylobernsteinäther (53) und schmilzt bei 147°.

Tetrabromchinon, $C_6Br_4O_2$ (Bromanil), ähnlich dem Chloranil durch Einwirkung von

Brom auf verschiedene Benzolderivate entstehend, u. a. auch aus symmetrischem Tetrabrombenzol durch Salpetersäure (54); wird am besten durch Zusammenbringen von 10 Thln. Brom, $3\frac{1}{2}$ Thln. Jod und 50 Thln. Wasser mit 1 Thl. Phenol und schliessliches Erwärmen des Gemisches bis auf 100^0 dargestellt (52). Verhalten und Eigenschaften sind mit denen des Chloranils fast übereinstimmend.

Chlor-Brom-Chinone.

Chlorbromchinon, $C_6H_2ClBrO_2$. Schmp. 172^0; aus Chlorbromhydrochinon und Salpetersäure (55).

m-Dichlor-, m-Dibromchinon, $C_6{}^{Cl_2}_{Br_2}O_2$ (Cl:Cl = Br:Br = 1:3), entsteht durch Kochen von m-Dichlorchinon mit Brom in Eisessig (56). Dasselbe (?) bildet sich auch aus Chinondichlordiimid (s. Chinonchlorimide) durch Erwärmen mit der berechneten Menge Bromwasser (57) und aus Hydrochinon (58).

Trichlorbromchinon, $C_6Cl_3BrO_2$, sublimirt bei etwa 160^0, ohne vorher zu schmelzen, und ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Wird aus Trichlorchinon und Brom (47) oder Trichlorbromhydrochinon und Salpetersäure (55) erhalten.

Dijodchinon, $C_6H_2J_2O_2$; Schmp. 178^0; entsteht durch Oxydation von Dijod-p-Amidophenol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure (132).

Nitrochinone sind weder direkt noch aus Nitrohydrochinonen darzustellen. Nur ein Mononitrochinon, $C_6H_3(NO_2)O_2$, ist bekannt, welches aus Nitrobenzol, bei der Zerlegung der Verbindung desselben mit Chromylchlorid durch Wasser, in Gestalt brauner, bei 232^0 schmelzender Blättchen entsteht (59). Nitranilsäure s. unter Oxychinon.

Amidoderivate der Chinone und ihrer Halogensubstitutionsprodukte entstehen direkt durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Chinone, unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinonen (s. oben unter: Chinone, pag. 599). Nur das Amidochinon selbst, $C_6H_3(NH_2)O_2$, scheint nicht darstellbar zu sein, da das Chinon durch trocknes Ammoniak unter Austritt von Wasser zwar in eine krystallinische, smaragdgrüne Masse verwandelt wird (60), diese sich aber nicht reinigen lässt und jedenfalls auch eine complicirtere Verbindung darstellt. In alkoholischer, ätherischer oder Chloroform-Lösung entsteht eine braune Masse, die vielleicht das Amidochinon in unreinem Zustande darstellt (64). Dagegen liefert Chloranil beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak

Diamidodichlorchinon, Chloranilamid, $C_6{}^{(NH_2)_2}_{Cl_2}O_2$ (61):

$$C_6Cl_4O_2 + 4H_3N = 2NH_4Cl + C_6{}^{(NH_2)_2}_{Cl_2}O_2.$$

Es stellt rothbraune Krystalle mit metallischem Reflex dar, welche von den meisten Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden, und beim Kochen mit Alkalien in Ammoniak und Salze der Chloranilsäure zerfallen. Analog entsteht aus Bromanil

Diamidodibromchinon, Bromanilamid, $C_6{}^{(NH_2)_2}_{Br_2}O_2$, als braunrothes Krystallpulver (76).

Leichter zu untersuchen, als die Einwirkungsprodukte des Ammoniaks, sind die der aromatischen Amine auf Chinon, wobei stets zwei Wasserstoffatome des Benzolkernes durch das betreffende Amid substituirt werden. So entsteht beim Kochen von Chinon mit Anilin in alkoholischer Lösung neben Hydrochinon (s. Allgemeines)

Dianilidochinon, $C_6{}^{H_2}_{(NHC_6H_5)_2}O_2$ (62, 63), in Gestalt blauvioletter, metallglänzender Schuppen, die sublimirbar, aber nicht schmelzbar sind. Durch salpetrige Säure entsteht aus demselben ein bei 245^0 schmelzender Körper, der wahrscheinlich folgende Zusammensetzung besitzt: $C_6H{}^{(NHC_6H_5)_2}_{NO}O_2$ und leicht Nitranilin liefert (64). p- und o-Toluidin geben ganz ähnliche Verbindungen mit den Chinonen. Analog geben auch Tri- und Tetrachlorchinon mit Anilin

Chlordianilidochinon, $C_6\overset{H}{Cl}\underset{(NHC_6H_5)_2}{}O_2$ (65), und Dichlordianilidochinon (Chloranilanilid), $C_6{}^{Cl_2}_{(NHC_6H_5)_2}O_2$ (66). Beide stellen braunrothe bis schwarze, fast unzersetzt sublimirende Blättchen dar, die nur von concentrirter Schwefelsäure unzersetzt gelöst werden. Chloranilanilid bildet sich auch aus Trichlorchinonchlorimid mit Anilin (67), und ein ganz ähnlicher Körper entsteht aus o-Amidophenetol (67).

Dibromdianilidochinon, Bromanilanilid, $C_6{}^{Br_2}_{(NHC_6H_5)_2}O_2$, entsteht aus Bromanil und Anilin (52).

Hydroxylderivate der Chinone scheinen durch direkte Oxydation der Chinone in alkalischer Lösung an der Luft zu entstehen; diese Körper von der Formel $C_6H_4O_3$ werden als Melansäuren oder Tannomelansäuren (letztere aus Tannin) bezeichnet, sind aber noch so gut wie gar nicht untersucht. Auch soll ein Oxychinon aus Rufigallussäure durch Schmelzen mit Aetzkali entstehen (85). Vom Dioxychinon ist nur der Dimethyläther, $C_6{}^{H_2}_{(OCH_3)_2}O_2$ bekannt, der durch Oxydation von sauren Pyrogalloläthern in Gestalt gelber Nadeln entsteht (68). Sein Dibromderivat, $C_6{}^{Br_2}_{(OCH_3)_2}O_2$, bildet rothe, bei 175° schmelzende Nadeln.

Trioxychinon, $C_6H_4O_5 = C_6{}^{H}_{(OH)_3}O_2$, wird aus Amidodiimidoresorcin durch Erhitzen mit Salzsäure auf 140° im Sinne folgender Gleichung erhalten (69):

$$C_6\overset{H}{\underset{NH_2}{(OH)_2}}\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix} + 3H_2O = C_6{}^{H}_{(OH)_3}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + 3NH_3,$$

und stellt entweder gelbe Schuppen oder ein amorphes, fast schwarzes Pulver dar. Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln wird es nur von alkalischen Flüssigkeiten unter Bildung brauner Salze aufgenommen, welche mit den Schwermetallen dunkle Fällungen geben. Mit Acetyl- und Benzoylchlorid giebt es ein Triacetat resp. Tribenzoat (69). Besser untersucht, weil leichter zu erhalten, sind die Substitutionsprodukte der Oxychinone. Die Halogen- und Amido-Derivate des Chinons tauschen bei der Behandlung mit Kalilauge mehr oder minder leicht Halogen resp. Amid gegen Hydroxyl ein. Der bekannteste dieser Körper ist das

Dichlordioxychinon, (Chloranilsäure), $C_6{}^{Cl_2}_{(OH)_2}O_2$, welches aus Chloranil und Trichlorchinon, in letzterem Falle neben Trichlorhydrochinon, schon in der Kälte durch verdünnte Kalilauge gebildet wird:

$$C_6Cl_4O_2 + 4KOH = C_6{}^{Cl_2}_{(OK)_2}O_2 + 2KCl + 2H_2O \text{ (70) und}$$

$$2C_6{}^{Cl_3}_{H}O_2 + 3KOH = C_6{}^{Cl_2}_{(OK)_2}O_2 + KCl + C_6{}^{Cl_3}_{H}(OH)_2 + H_2O \text{ (9)}$$

Am besten löst man 5 Thle. mit Alkohol befeuchtetes, rohes Chloranil, aus Phenol erhalten, in einer Lösung von 6 Thln. KOH in 150 Thln. Wasser, fällt das chloranilsaure Kalium durch Zufügen von 10—15 Thln. Kochsalz, reinigt es durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Kochsalz und fällt schliesslich durch Salzsäure die freie Säure (52). Chloranilsäure krystallisirt entsprechend der Formel $C_6{}^{Cl_2}_{(OH)_2}O_2 + H_2O$ mit 1 Mol. H_2O, welches bei 115° weggeht; die hellrothen, glänzenden Blättchen lösen sich in Wasser, werden aber durch Säuren ausgeschieden, erhitzt sublimiren sie nur z. Th. unzersetzt. Phosphorpentachlorid regenerirt Chloranil, Reductionsmittel geben Hydrochloranilsäure = Dichlortetraoxy

benzol, $C_6\overset{Cl_2}{(OH)_4}$ (71). Von den Salzen der zweibasischen Chloranilsäure lösen sich die der Alkalien mit violetter Farbe in Wasser; die der übrigen Metalle sind braun und in Wasser unlöslich. Saure Salze sind nicht bekannt.

$C_6\overset{Cl_2}{(OK)_2}O_2 + H_2O$, purpurfarbene Nadeln oder Säulen, nur in warmem Wasser leicht löslich, erhitzt verpuffend (72).

$C_6\overset{Cl_2}{(ONa)_2}O_2 + 4H_2O$, dunkel carmoisinroth, leichter löslich und in wässriger Lösung leicht zersetzlich (73).

$C_6\overset{Cl_2}{(OAg)_2}O_2$, rothbrauner, pulvriger, fast unlöslicher Niederschlag (72).

$C_6\overset{Cl_2}{(OC_2H_5)_2}O_2$, aus dem Silbersalze und Jodäthyl, krystallisirt aus Alkohol in abgeplatteten, hellrothen Prismen. Schmp. 107° (74).

Chloranilaminsäure, $C_6\underset{OH}{\overset{Cl_2}{NH_2}}O_2 + 3H_2O$, wird beim Auflösen von Chloranil in wässrigem Ammoniak als Ammonsalz erhalten und durch Salzsäure gefällt (75). Dunkelviolette, fast schwarze Nadeln, welche das Krystallwasser bei 150° verlieren, löslich in Wasser und Alkohol; Säuren führen sie beim Kochen, fixe Alkalien langsam schon in der Kälte unter Freiwerden von Ammoniak in Chloranilsäure über. (72).

$C_6\underset{NH_2}{\overset{Cl_2}{ONH_4}}O_2 + 4H_2O$, kastanienbraune Nadeln, mit Purpurfarbe in Wasser löslich (72).

Die Salze der Schwermetalle sind unlösliche, braune, voluminöse Massen. Chloranilamid und Chloranilanilid s. pag. 603.

Dibromdioxychinon, Bromanilsäure, $C_6\overset{Br_2}{(OH)_2}O_2$, analog der Chloranilsäure aus Bromanil (76) oder Tri- und Dibromchinon (77) durch Kalilauge sich bildend, stellt röthliche, krystallwasserfreie Schuppen dar, der Chloranilsäure in jeder Beziehung ähnlich.

$C_6\overset{Br_2}{(OK)_2}O_2 + H_2O$, dunkelbraune Nadeln, leicht löslich in Wasser (76).

$C_6\overset{Br_2}{(ONa)_2} + 4H_2O$, glänzend schwarze Prismen (77).

Bromanilaminsäure, $C_6\underset{NH_2}{\overset{Br_2}{OH}}O_2$, analog der Chlorverbindung in fast schwarzen Nadeln erhalten (76).

Chlorbromanilsäure, $C_6\underset{(OH)_2}{\overset{Cl}{Br}}O_2$, aus Dichlordibromchinon (78) oder Tribromchinon (79) durch verdünnte Kalilauge entstehend und in Form hellrother Blättchen mit 1 Mol. H_2O krystallisirend, die der Chloranilsäure völlig gleichen.

$$C_6\underset{(ONa)_2}{\overset{Cl}{Br}}O_2 + 4H_2O; \quad C_6\underset{(OK)_2}{\overset{Cl}{Br}}O_2 + 2H_2O; \quad C_6\underset{(OAg)_2}{\overset{Cl}{Br}}O_2.$$

Dinitrodioxychinon, Nitranilsäure, $C_6H_2N_2O_8 = C_6\overset{(NO_2)_2}{(OH)_2}O_2$, entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Hydrochinon (80) und von Protokatechusäure (81) in sehr geringer Menge, in grösserer aus Dinitrohydrochinon (82); wird am besten aus Diacetylhydrochinon gewonnen, indem man 1 Thl. desselben in ein auf —8° abgekühltes Gemisch von 5 Thln. rauchender Salpetersäure und ebenso viel Schwefelsäure einträgt, stehen lässt, mit Eiswasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, wobei das im Ueberschuss

von Kalilauge fast unlösliche Kaliumsalz ausfällt (127). Nitranilsäure findet sich ferner unter den Einwirkungsprodukten von rauchender Salpetersäure auf Chinonhydrocarbonsäure (83). Sie bildet goldgelbe, wasserhaltige Krystalle, die bei 100° verwittern und bei 170° verpuffen, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich sind und sich in wässriger Lösung leicht zersetzen. Nitranilsäure ist eine der stärksten Säuren, welche selbst Mineralsäuren austreibt. Es sind nur neutrale Salze bekannt, welche sich sämmtlich durch lebhafte Färbung und Schwerlöslichkeit auszeichnen (82).

$C_6{(NO_2)_2 \atop (OK)_2}O_2$, citronengelbe Nadeln mit bläulichem Reflex, in heissem Wasser relativ leicht löslich (82), in Kalilauge fast unlöslich.

$C_6{(NO_2)_2 \atop (ONa)_2}O_2 + 2H_2O$, beim Erhitzen verpuffend (81).

$C_6{(NO_2)_2 \atop O_2Ba}O_2$, fällt selbst aus sehr sauren Lösungen von Chlorbarium durch Nitranilsäure in Form gelber Blättchen aus und ist fast so unlöslich wie Bariumsulfat (82).

Das Kalk-, Silber- und Bleisalz sind gelbe, unlösliche Niederschläge.

Sulfonsäuren des Chinons sind ebenso wenig wie die Nitroprodukte direkt aus Chinon darstellbar; indess liefern einige der zahlreichen Hydrochinonsulfonsäuren, welche aus chlorirten Chinonen durch Einwirkung von neutralem oder saurem Kalisulfit hervorgehen, durch Oxydation Chinonsulfonsäuren.

Chlordioxychinonsulfonsäure. Beim Auflösen von Trichlorchinon in erwärmtem Kaliumsulfit entsteht neben euthiochronsaurem Salz das sich zuerst ausscheidende trichlorhydrochinonsulfonsaure Kalium, $C_6{Cl_3 \atop SO_2OK}(OH)_2$, welches sich in alkalischer Lösung an der Luft zu chlordioxychinonsulfonsaurem Kalium, $C_6 \begin{matrix} Cl \\ (OK)_2 \\ SO_2OK \end{matrix} O_2 + 2H_2O$, oxydirt. Dasselbe bildet rothe, sehr leicht lösliche Nadeln und geht durch Salzsäure in das saure Salz $C_6 \begin{matrix} Cl \\ (OH)_2 \\ SO_2OK \end{matrix} O_2$ über, welches gelbe Blättchen darstellt. Die Säure selbst ist nicht isolirt worden. Genauer untersucht ist die

Euthiochronsäure, Dioxychinondisulfonsäure, $C_6{(OH)_2 \atop (SO_2OH)_2}O_2$. Dieselbe entsteht durch Kochen der aus Chloranil und Kaliumsulfit entstehenden sogen. Thiochronsäure mit Kalilauge (87, 86) als Kaliumsalz; aus dem Baryt- oder Silbersalz erhält man die freie Säure, welche mit 4 Mol. H_2O in langen, gelben, zerfliesslichen Nadeln krystallisirt, leicht auch in Alkohol, schwieriger in Aether löslich ist und beim Erhitzen verkohlt. Zinn und Salzsäure reduciren sie zu Hydroeuthiochronsäure = Tetraoxybenzoldisulfonsäure, $C_6{(OH)_4 \atop (SO_2OH)_2}$ (86).

Neutrales Kaliumsalz, $C_6{(OK)_2 \atop (SO_2OK)_2}O_2 + 2H_2O$, wie oben angeführt erhalten; vierseitige, citronengelbe, leicht lösliche Prismen.

Saures Kaliumsalz, $C_6 \begin{matrix} (OH)_2 \\ SO_2OK \\ SO_2OH \end{matrix} O_2 + H_2O$, entsteht als zinnoberrother Niederschlag beim Versetzen der Lösung des neutralen Salzes mit Mineralsäuren.

Natriumsalz, $C_6Na_4S_2O_{10} + 3H_2O$, analog dem Kaliumsalz erhalten.

Bariumsalz, $C_6Ba_2S_2O_{10} + 4H_2O$, ockergelber, krystallinisch werdender Niederschlag.

Silbersalz, $C_6Ag_4S_2O_{10}$, vorigem analog.

2. Toluchinon, $C_7H_6O_2 = C_6{H_4 \atop CH_3}O_2$, nur in einer Modification möglich und bekannt. Entsprechend dem Benzochinon durch Oxydation von p-Derivaten des Toluols, bes. Paratoluylendiamin (88) und rohem Kresol (89), am bequemsten aber aus Orthotoluidin (90) zu erhalten, bildet goldgelbe, sehr flüchtige, rhombische Blättchen vom Schmp. 67° und gleicht dem Benzochinon vollkommen bis

auf die Leichtlöslichkeit seines Chinhydrons, welches feine, fast schwarze bei 52° schmelzende Nadeln darstellt (88, 89).

Chlorsubstitutionsprodukte. Dichlortoluchinone, $C_7H_4Cl_2O_2 = C_6\begin{smallmatrix}H\\Cl_2\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$, entstehen aus o- und m-, nicht p-Kresolen durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (91). o-Dichlortoluchinon, Schmp. 119—121°. m-Dichlortoluchinon, sublimirend.

Trichlortoluchinon, $C_6\begin{smallmatrix}Cl_3\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$, ist, ganz wie Trichlorchinon aus Phenol, aus rohem Steinkohlentheerkresol zu erhalten (92, 93). Gelbe, mit Wasserdampf flüchtige, bei 232° unter Bräunung schmelzende Blätter.

Tetrachlortoluchinon, $C_7H_2Cl_4O_2 = C_6\begin{smallmatrix}Cl_3\\CH_2Cl\end{smallmatrix}O_2$, vorigem analog aus Buchenholztheerkresot (94, 95). Goldglänzende, sublimirbare Schuppen.

Dibromtoluchinon, $C_7H_4Br_2O_2 = C_6\begin{smallmatrix}H\\Br_2\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$, aus Toluchinon und Brom in geringer Menge entstehend, Schmp. 85° (96).

Tribromtoluchinon, $C_7H_3Br_3O_2 = C_6\begin{smallmatrix}Br_3\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$, wie voriges oder analog der Chlorverbindung gebildet. Schmp. 235° (96).

Nitrotoluchinon, $C_7H_5NO_4 = C_6\begin{smallmatrix}H_2\\NO_2\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$, ganz entsprechend dem Nitrochinon aus o-Nitrotoluol darstellbar; Schmp. 237° (59).

Amidoderivate des Toluchinons (97). Aus Toluchinon und Anilin in alkoholischer Lösung entstehen

Monoanilidotoluchinon, $C_6\begin{smallmatrix}H_2\\NHC_6H_5\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$, Schmp. 144—145°, rothe Nädelchen, und

Dianilidotoluchinon, $C_6\begin{smallmatrix}H\\(NHC_6H_5)_2\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$, bräunliche, bei 233° schmelzende Nadeln (97).

Hydroxylderivate des Toluchinons. Vom Oxytoluchinon ist nur ein Chlorderivat bekannt:

Dichloroxytoluchinon, $C_5\begin{smallmatrix}Cl_2\\H\\(OH)\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$, durch Oxydation von Trichlororcin. Schmp. 157° (99).

Dioxytoluchinon, $C_6\begin{smallmatrix}H\\(OH)_2\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$; Darstellung s. (98); gelbe Blättchen, sehr leicht sublimirend und löslich auch in Wasser. Schmp. 177°.

Anilidooxytoluchinon, $C_6\begin{smallmatrix}H\\OH\\NHC_6H_5\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$, aus Dianilidotoluchinon und verdünnter Schwefelsäure (97). Tiefblaue, bei 250° sich zersetzende Nadeln; bildet Salze.

Chlordioxytoluchinon, $C_7H_5ClO_4 = C_6\begin{smallmatrix}CH_3\\Cl\\(OH)_2\end{smallmatrix}O_2$, aus Trichlortoluchinon und Kalilauge (93). Rothe Nadeln, unzersetzt sublimirend.

Dichlordioxytoluchinon, $C_7H_4Cl_2O_4 = C_6\begin{smallmatrix}CH_2Cl\\Cl\\(OH)_2\end{smallmatrix}O_2$, entsteht als Kaliumsalz (kleine, beim Erhitzen verpuffende Krystalle), vorigem analog aus Tetrachlortoluchinon (95).

Dibromoxytoluchinon, $C_6\begin{smallmatrix}CH_3\\(OH)\\Br_2\end{smallmatrix}O_2$, aus Tribromtoluchinon. Schmp. 196—197° (101).

Trioxytoluchinon, $C_7H_6O_5 = C_6\begin{smallmatrix}(OH)_3\\CH_3\end{smallmatrix}O_2$, aus salzsaurem Amidodiimidoorcin durch Salzsäure bei 140° entstehend: $C_6\begin{smallmatrix}(OH)_2\\NH_2\\CH_3\end{smallmatrix}(NH)_2 + 3H_2O = C_6\begin{smallmatrix}(OH)_3\\CH_3\end{smallmatrix}O_2 + 3H_3N$ (100);

schwere, dunkle Flocken, leicht löslich nur in Alkalien und siedendem Alkohol. Die Salze der Schwermetalle sind fast schwarze Niederschläge. Giebt mit Acetylchlorid ein Triacetat (100).

3. Xylochinone, $C_8H_8O_2 = C_6{}^{(CH_3)_2}_{H_2}O_2$. Von denselben ist nur bekannt:

p-Xylochinon oder Phloron, ($CH_3:CH_3 = 1:4$); entsteht aus den Rohxylolen des Steinkohlentheers (102) oder aus Buchenholztheer (103), aus Paradiamidoxylol (104) oder Amido-Paraxylol (105) durch Braunstein und Schwefelsäure, am besten aus Xylidin vom Siedep. 216—218°, durch Ueberführung in die Amidoazoverbindung, Reduction derselben zu Xylidin und Xylylendiamin und Oxydation des letzteren (106). Schwerer in Wasser löslich und schwerer reducirbar als die oben behandelten Chinone. Bildet kein Chinhydron. Lange, goldgelbe Nadeln, bei 125° schmelzend, stärker erhitzt unzersetzt sublimirend.

Monochlorphloron, $C_6{}^{H}_{Cl}{}_{(CH_3)_2}O_2$, vom Schmp. 48°, und Dichlorphloron, $C_6{}^{Cl_2}_{(CH_3)_2}O_2$, vom Schmp. 175°, entstehen beim Ueberleiten von Chlor über Phloron (105); ähnlich entsteht

Dibromphloron, $C_6{}^{Br_2}_{(CH_3)_2}O_2$; schmilzt bei 184° (105).

Vom m-Xylochinon sind nur einige Derivate bekannt: Durch Einwirkung von Brom auf Mesitol, $C_6H_2(CH_3)_3OH$, entsteht

Dibrom-m-Xylochinon, $C_8H_6Br_2O_2 = C_6{}^{(CH_3)_2}_{Br_2}O_2$ ($CH_3:CH_3 = 1:3$), in grossen, goldgelben Blättern krystallisirend, bei 174° schmelzend, unzersetzt sublimirend (107).

Oxy-m-Xylochinon, $C_8H_8O_3 = C_6{}^{(CH_3)_2}_{H}{}_{OH}O_2$, entsteht aus Diamidomesitylen durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (108) in orangerothen Nadeln vom Schmp. 103°; sehr flüchtig mit Wasserdämpfen, sublimirbar. Giebt ein Chinhydron vom Schmp. 142—143° (108). $C_8H_7KO_3$, schwarze Nadeln. $(C_8H_7O_3)_2Ba$, dunkelbraun.

4. Thymochinon, $C_{10}H_{12}O_2 = C_6{}^{CH_3}_{C_3H_7}{}_{H_2}O_2$ ($CH_3:C_3H_7 = 1:4$), durch Oxydation von Thymol (109), Carvacrol (110) oder Dithymyläthan (111), am besten von Amidothymol mit Bromwasser (112) oder Eisenchlorid dargestellt, bildet gelbe, prismatische Tafeln, schmilzt bei 45·5°, siedet bei 200° und geht in ätherischer Lösung am Licht in ein Polymeres über (113), dessen hellgelbe Nadeln erst bei 200° schmelzen, aber bei der Reduction ein mit Thymohydrochinon identisches Produkt liefern.

Chlorthymochinon, $C_6{}^{H}_{Cl}{}_{CH_3}{}_{C_3H_7}O_2$; Dichlorthymochinon, $C_6{}^{Cl_2}_{CH_3}{}_{C_3H_7}O_2$, Schmp. 99°;

Bromthymochinon, $C_6{}^{H}_{Br}{}_{CH_3}{}_{C_3H_7}O_2$; Dibromthymochinon, $C_6{}^{Br_2}_{CH_3}{}_{C_3H_7}O_2$; Schmp. 73°, entstehen aus Thymochinonchlorimid (resp. dem chlorirten Chlorimid) durch Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure (112).

Methylamidothymochinon, $C_{11}H_{15}NO_2 = C_6{}^{H}_{NHCH_3}{}_{CH_3}{}_{C_3H_7}O_2$, dunkelviolette, leicht lösliche und flüchtige Blättchen vom Schmp. 74° und

Dimethyldiamidothymochinon, $C_{12}H_{18}N_2O_2 = C_6{}^{(NHCH_3)_2}_{CH_3}{}_{C_3H_7}O_2$, röthlich violette,

nicht flüchtige Nadeln vom Schmp. 203°, entstehen beim Behandeln von Thymochinon in alkoholischer Lösung mit Methylamin (114); analog entsteht durch Dimethylamin

Dimethylimidothymochinon, $C_6\begin{matrix}H\\N(CH_3)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}O_2$, als schwarz-violettes Oel (115).

Oxythymochinon, $C_6\begin{matrix}H\\OH\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}O_2$, entsteht rein nur durch Erhitzen letzt erwähnter Verbindung mit Salzsäure (115); kleine, bräunlichgelbe Nadeln, sublimirbar; Schmp. 166—167°. Salze (115).

Chloroxythymochinon, $C_6\begin{matrix}Cl\\OH\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}O_2$; Schmp. 122°, aus Chlordinitrocymol (116).

Anilidooxythymochinon, $C_6\begin{matrix}NHC_6H_5\\OH\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}O_2$, aus dem Oxychinon und Anilin; Schmelzpunkt 134—135° (115).

Die entsprechende Toluidinverbindung schmilzt bei 164—165° (115).

Dioxythymochinon, $C_{10}H_{12}O_4 = C_6\begin{matrix}(OH)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{matrix}O_2$, aus Oxy- und Chloroxythymochinon und Kalilauge (116) oder Dimethylamidothymochinon und Schwefelsäure entstehend (114). Hellrothe, ziemlich schwer lösliche Prismen vom Schmp. 220° (116), 213° (114). Salze und Säureäther (114).

B. Chinonimide.

An die Chinone schliessen sich durch physikalische und chemische Eigenschaften einige Körper an, welche aus ersteren durch Substitution eines oder beider Sauerstoffatome durch Imid (NH) oder Chlorimid (NCl) entstanden gedacht werden können, auch leicht in Chinone überzuführen sind und dem entsprechend als Chinonimide, resp. Chinonchlorimide bezeichnet werden. Chinonimide entstehen unter Umständen durch gemässigte Oxydation gewisser Paradiamidoverbindungen; so liefert ein Triamidoresorcin ein Dioxyamidochinondiimid (oder Amidodiimidoresorcin) (22):

$$C_6H\begin{matrix}(OH)_2\\NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix} + O = H_2O + C_6H\begin{matrix}(OH)_2\\NH_2\end{matrix}\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}.$$

Diamidonaphtol giebt analog Naphtochinonimid (23) (oder Imidooxynaphtalin): $C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix} + O = H_2O + C_{10}H_6\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}$ u. s. w. Die einfachsten derartigen Verbindungen Chinonimid: $C_6H_4\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}$ und Chinondiimid: $C_6H_4\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}$ sind noch nicht bekannt. Mit Wasser und Alkalien oder Säuren erhitzt gehen die Chinonimide unter Abspaltung von Ammoniak in die entsprechenden Chinonderivate über:

$$C_{10}H_5(OH)\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix} + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + 2H_3N$$

(Oxynaphtochinondiimid) (Oxynaphtochinon).

Oxyamidochinondiimid, $C_6H_7N_3O = C_6\begin{matrix}H_2\\OH\\NH_2\end{matrix}(NH)_2$ (Amidodiimidophenol), entsteht aus salzsaurem Triamidophenol durch Eisenchlorid als salzsaures Salz, welches braune, blauschillernde Krystalle bildet (117).

Oxyamidochinonimid, $C_6H_6N_2O_2 = C_6\begin{matrix}H_2\\OH\\NH_2\end{matrix}\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}$ (Amidoimidoxyphenol); Salze desselben bildeten sich beim Erwärmen der vorigen Verbindung mit Mineralsäuren (117).

$C_6H_6N_2O_2 \cdot HCl$, farblose Nadeln. $(C_6H_6N_2O_2)H_2SO_4 + H_2O$, Blättchen.

Dioxyamidochinondiimid, $C_6H_7N_3O_2 + H_2O = C_6\begin{matrix}H\\(OH)_2(NH)_2\\NH_2\end{matrix} + H_2O$ (Amidodiimidoresorcin), vorigem analog aus Triamidoresorcin entstehend (22), bildet grüne, fast unlösliche Nadeln, die jedoch von Kalilauge mit blauer Farbe aufgenommen werden und mit Salzsäure erhitzt Trioxychinon liefern.

Dioxyamidotoluchinondiimid, $C_7H_9N_3O_2 + 2H_2O = C_6\begin{matrix}CH_3\\(OH)_2(NH)_2\\NH_2\end{matrix} + 2H_2O$ (Amidodiimidoorcin), entsteht durch Reduction von Trinitroorcin mit Natriumamalgam (118); dunkelgrüne, schillernde Nadeln, nur in alkalischen oder sauren Flüssigkeiten löslich.

$C_7H_9N_3O_2 \cdot HCl + H_2O$, braunroth. $(C_7H_9N_3O_2)H_2SO_4 + H_2O$, purpurfarben.

An die Chinonimide schliessen sich noch einige Verbindungen, welche, aus den Chinonen durch Vertretung eines Atoms Sauerstoff durch Phenylimid: (NC_6H_5) hervorgehend, deshalb zweckmässig als Chinon-Phenylimide zu bezeichnen sind (97):

Dianilidotoluchinonphenylimid, $C_6\begin{matrix}CH_3\\H\\(NHC_6H_5)_2\end{matrix}\begin{cases}O\\NC_6H_5\end{cases}$, entsteht aus Anilin und Toluchinon in essigsaurer Lösung, bildet dunkelbraune Blätter, schmilzt bei 167°, bildet mit Säuren schwer lösliche Salze; giebt, mit Schwefelsäure in Lösung von Methyl-, Aethyl- und Isobutylalkohol erwärmt, ätherartige Verbindungen:

$C_6\begin{matrix}CH_3\\H\\NHC_6H_5\\OCH_3\end{matrix}\begin{cases}O\\NC_6H_5\end{cases}$, Schmp. 131°, $C_6\begin{matrix}CH_3\\H\\NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\begin{cases}O\\NC_6H_5\end{cases}$, Schmp. 115—116°, und

$C_6\begin{matrix}CH_3\\H\\NHC_6H_5\\OC_4H_9\end{matrix}\begin{cases}O\\NC_6H_5\end{cases}$, Schmp. 117°,

welche ebenfalls Basen sind, durch Erwärmen mit Säuren und Basen aber bilden:

Anilidooxytoluchinonphenylimid, $C_6\begin{matrix}CH_3\\H\\NHC_6H_5\\OH\end{matrix}\begin{cases}O\\NC_6H_5\end{cases}$, bräunliche Nadeln, von kaum basischen, aber schwach sauren Eigenschaften (97).

Imidanilsäure (Diimidodioxychinon), $C_6H_4N_2O_4 = C_6(OH)_2\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}O_2$, dürfte ein durch Reduction von Nitranilsäure durch Zinnchlorür und nachheriger Oxydation durch Eisenchlorid entstehender Körper genannt werden (128), welcher grünschillernde Blättchen bildet.

C. Chinonchlorimide.

Diese von R. Schmitt entdeckten Körper (24), in welchen ein oder beide Chinonsauerstoffatome durch Chlorimid (NCl) vertreten sind, entstehen durch Oxydation von Paramidophenolen oder Paradiaminen mit Chlorkalk.

So liefert das Paramidophenol, $C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}$, Chinonchlorimid $C_6H_4\begin{matrix}O\\NCl\end{matrix}$, das Paraphenylendiamin, $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}$, Chinondichlordiimid $C_6H_4\begin{matrix}NCl\\NCl\end{matrix}$. Diese eigenthümlichen, sehr reactionsfähigen Derivate des Chlorstickstoffs destilliren nicht unzersetzt, sondern verpuffen beim Erwärmen; durch Einwirkung trockener Salzsäure entstehen Salze, welche schon durch Wasser in Chinone und Salmiak

zerfallen (133). Durch Reductionsmittel werden die entsprechenden Amidophenole oder Diamine regenerirt, beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol liefern sie meist die entsprechenden Chinone.

Chinonchlorimid, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}$, entsteht aus salzsaurem Paramidophenol und auch Amidophenetol durch Chlorkalklösung, bis die Farbe der Flüssigkeit von violett in gelb überspringt (44); goldgelbe Krystalle, bei 85° schmelzend, bei höherer Temperatur verpuffend, chinonartig riechend leicht flüchtig und löslich in warmem Wasser. Reducirt in p-Amidophenol, mit Wasser gekocht in Salmiak und Chinon, mit Salzsäure in gechlorte Chinone übergehend (44) (119).

Dibromchinonchlorimid, $C_6H_2Br_2\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}$, aus dem Zinndoppelsalz des Dibromparamidophenols entstehend; hellgelb; Schmp. 80°; Zersetzungspunkt 121° (129).

Dijodchinonchlorimid, $C_6H_2J_2\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}$, Schmp. 123°, analog aus Dijod-p-Amidophenol (132).

Chinondichlordiimid, $C_6H_4N_2Cl_2 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NCl}{NCl}$, aus p-Phenylendiamin vorigem analog entstehend und auch von ähnlichem Verhalten. Bei 124° verpuffend (120).

Chinondibromdiimid, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NBr}{NBr}$, aus p-Phenylendiamin und Bromwasser, verpufft bei 86° (120).

Trichlorchinonchlorimid, $C_6HCl_3\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}$, analog dem Chinonchlorimid aus Trichloramidophenol entstehend (121); gelbliche, bei 118° schmelzende Prismen, sehr reactionsfähig (133).

Thymochinonchlorimid, $C_{10}H_{12}ClON = C_6\begin{smallmatrix}H_2\\CH_3\\C_3H_7\end{smallmatrix}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}$, entsteht aus Paramidothymol und Chlorkalk (122), ist ein chinonartig riechendes, flüchtiges Oel, das mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure halogenisirte Amidothymole oder Thymochinone liefert.

Chlorthymochinonchlorimid, $C_{10}H_{11}Cl_2ON = C_6\begin{smallmatrix}H\\Cl\\CH_3\\C_3H_7\end{smallmatrix}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}$, aus Chloramidothymol (122).

Farbstoffe aus Chinonchlorimiden (129).

Aus den Chinonchlorimiden, nicht aber aus den Dichlor-Diimiden entstehen durch Einwirkung von Phenolen oder tertiären aromatischen Basen braune oder blaue Farbstoffe, die sogen. Indophenole und indophenolartigen Farbstoffe, welche auch aus den pag. 610 erwähnten, gefärbten Chinonphenylimiden durch Substitution von Wasserstoffatomen im Phenylimid (NC_6H_5) durch die chromogenen Gruppen OH oder $N(CH_3)_2$ abgeleitet werden können.

a) Die sogen. Indophenole bilden sich aus den Chlorimiden und tertiären Basen der Anilinreihe, besitzen basische Eigenschaften und sind daher zweckmässiger zu bezeichnen als

Indoanile. So z. B. liefert Trichlorchinonchlorimid und Dimethylanilin:

Trichlorchinondimethylanilenimid, $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O = C_6HCl_3\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NC_6H_4N(CH_3)_2}$; goldgrüne, schillernde Nadeln (121).

$$C_6HCl_3\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl} + C_6H_5N(CH_3)_2 = HCl + C_6HCl_3\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NC_6H_4N(CH_3)_2}.$$

Dijodchinonchlorimid verhält sich analog (132). Das Phenolblau des Handels ist wahrscheinlich Chinondimethylanilenimid, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NC_6H_4N(CH_3)_2}$; es entsteht aus Nitrosodimethylanilin und Phenol oder durch gemeinsame Oxydation von Phenol und Dimethylparaphenylendiamin (129, 130) und zerfällt durch Salzsäure in letztere Base und in Chinon. Aus α-Naphtol entsteht ganz analog das sogen. Naphtolblau, welches als Spaltungsprodukt Naphtochinon liefert.

b) Die aus den Chinonchlorimiden durch Einwirkung von Phenolen beim Erwärmen oder als Alkalisalze in alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden, früher als indophenolartige Farbstoffe bezeichneten Körper werden wegen ihres phenolartigen Charakters besser als eigentliche Indophenole den »Indoanilen« gegenübergestellt. Sie entstehen auch durch gemeinsame Oxydation eines Phenols und eines Paramidophenols (129).

Das Prototyp dieser Körper, das Chinonphenolimid, $C_6H_4{}^{O}_{NC_6H_4OH}$, welches als Natriumsalz folgendermaassen entsteht:

$$C_6H_4{}^{O}_{NCl} + C_6H_5OH = HCl + C_6H_4{}^{O}_{NC_6H_4OH},$$

ist aus seinen Salzen nicht zu isoliren (131); wohl aber das Dibromchinonphenolimid, $C_6H_2Br_2{}^{O}_{NC_6H_4OH}$; ist analog aus Dibromchinonchlorimid als Natriumsalz zu erhalten; aus diesem entsteht durch verdünnte Säuren das freie Phenolimid in Form von dunkelrothen Prismen; es zerfällt durch starke Säuren in Dibromparamidophenol und Chinon, entsteht auch durch gemeinsame Oxydation von Phenol und Dibromamidophenol und geht durch schweflige Säure über in einen Leukokörper $C_6H_2Br_2{}^{OH}_{NHC_6H_4OH}$, vom Schmp. 170° (129). A. HANTZSCH.

Chitin.*) Das Chitin ist der Hauptbestandtheil der organischen Grundmasse der Panzer, überhaupt der festen Theile der Insecten, Crustaceen (ODIER) (1), und kommt auch bei anderen Wirbellosen vor, z. B. in den Schalen von *Lingula anatina* LAM. (SCHMIEDEBERG) (2). Zur Darstellung benutzt man entweder Maikäfer oder besser Hummerpanzer, welche man mechanisch von Fleischtheilen etc. reinigt, trocknet, zerkleinert und dann mit verdünnter Salzsäure, Kalilauge, Alkohol und Aether (die letzten drei kochend) auszieht. Verwendet man hierzu ganze, unversehrte Thiere, so hinterbleibt ein durchsichtiges Skelet, welches noch ganz die äussere Form derselben besitzt. Durch Lösen des so erhaltenen Chitins in bei 0° gesättigter Salzsäure und sofortiges Fällen mit Wasser kann man dasselbe völlig reinigen.

Das Chitin ist eine schneeweisse, amorphe Masse, welche in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und starken Alkalien selbst beim Kochen ganz unlöslich ist; in conc. Salzsäure oder Schwefelsäure löst es sich schon in der Kälte leicht und zunächst ohne Zersetzung auf, erleidet aber allmählich eine solche, sodass die Lösungen dann nicht mehr (oder nur allmählich) durch Wasser gefällt werden. Durch Kochen mit conc. Salzsäure wird es aber unter Braunfärbung und Bildung eines schön krystallisirenden Körpers, des salzsauren Glykosamins, zersetzt; gleichzeitig treten Essigsäure, Buttersäure und schwarze schmierige Substanzen auf (LEDDERHOSE) (3), (SUNDWIK) (4). Dabei entstehen aber zunächst dextrinähnliche Zwischenprodukte (BÜTSCHLI) (5), (SUNDWIK), welche z. Th. durch Neutralisation fällbar sind; löst man Chitin in rauchender Salzsäure in der Kälte auf, verdünnt nach 2—5 Tagen die Lösung mit dem doppelten Volum Wasser (wobei kein Niederschlag mehr entsteht), und dialysirt die erhaltene Flüssigkeit, so scheidet sich aus derselben ein in prächtigen

*) 1) ODIER, BERZELIUS' Jahresber. 4, pag. 247; s. a. SCHLOSSBERGER, Thierchemie, pag. 225. 2) SCHMIEDEBERG, Mitth. a. d. zool. Stat. zu Neapel, 1882, pag. 392. 3) LEDDERHOSE, Zeitschr. f. physiol. Ch. 2, pag. 213; 4, pag. 139. 4) SUUNDWIK, ebenda, 5, pag. 384. 5) BÜTSCHLI, REICHERT u. DUBIN-REYMUND's Arch. 1874, pag. 562. 6) TIEMANN, Ber. d. d.-chem. Ges. 17, pag. 241.

mikroskopischen Nädelchen krystallisirter Körper aus, der dem Chitin noch sehr nahe steht, aber sich schon in gewöhnlicher conc. Salzsäure leicht löst (DRECHSEL). Beim Erhitzen verkohlt und verbrennt Chitin, ohne zu schmelzen; mit Kalihydrat geschmolzen liefert es Ammoniak, Essigsäure, Buttersäure und Oxalsäure. Mit Salpeterschwefelsäure giebt es einen weissen, unlöslichen, explosirbaren Salpetersäureäther (SUNDWIK). Im Verdauungskanal der höheren Wirbelthiere scheint Chitin nicht verdaut zu werden, wohl aber im Magen der Knorpelfische.

Das salzsaure Glykosamin, $C_6H_{13}NO_5 \cdot HCl$ erhält man leicht, wenn man Hummerpanzer 3—4 Stunden lang mit conc. Salzsäure kocht und dann zur Krystallisation abdampft; die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie sind bis erbsengross, ganz farblos, hell glitzernd, luftbeständig, in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich; die Lösung ist rechtsdrehend und die spec. Drehung unabhängig von der Temperatur, abhängig von der Concentration: $[\alpha]_D = +69° 54$ für eine 10—16·5$\%$ Lösung. Mit Alkalien gekocht wird das Glykosamin unter Bildung von Ammoniak, Milchsäure und Brenzcatechin zersetzt; es reducirt beim Kochen leicht FEHLING'sche Lösung und zwar in demselben Verhältnisse wie Traubenzucker. Die Darstellung des freien Glykosamins ist nicht geglückt, denn aus dem erhaltenen Produkte kann das salzsaure Salz nicht wieder dargestellt werden (TIEMANN) (6), und ebenso wenig ist es gelungen, dasselbe in Glukose überzuführen. Zwar entsteht mit NO_2H ein Körper $C_6H_{12}O_6$, der FEHLING'sche Lösung reducirt, doch ist derselbe nicht gährungsfähig. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es in Isozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, verwandelt (TIEMANN).

Die Zusammensetzung und Constitution des Chitins ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. LEDDERHOSE fand in einer Anzahl Präparate verschiedener Darstellung 45·04—45·10$\%$ C, in anderen 45·82—46·18$\%$ C, aber keine dazwischenliegende Werthe. SUNDWIK ist daher der Ansicht, dass das Chitin ein Ammoniakderivat eines Kohlehydrates $(C_6H_{10}O_5)x$ ist, dass es aber verschiedene Chitine von der allgemeinen Formel: $C_{60}H_{100}N_8O_{38} + nH_2O$, wo n zwischen 1 und 4 variiren kann, giebt. Den verschiedenen Werthen für diese Formel entsprechen die Resultate mehrerer Analysen sehr genau. Für die Bildung des Glykosamins giebt SUNDWIK folgende Gleichung: $C_{60}H_{100}N_8O_{38} + 14H_2O = 8C_6H_{13}NO_5 + 2C_6H_{12}O_6$, nach welcher also ausser Glykosamin noch ein Körper $C_6H_{12}O_6$ auftreten würde, der wahrscheinlich durch die conc. Salzsäure unter Bildung der humusartigen Produkte und der Fettsäuren zersetzt wird. E. DRECHSEL.

Chlor,*) Cl = 35·37. SCHEELE gewann im Jahre 1774 den von uns Chlor genannten Körper zuerst in freiem Zustand, indem er Salzsäure und Braunstein auf

*) 1) GMELIN-KRAUT's Handbuch, Bd. 1, Abthlg. II., pag. 346. 2) LUNGE, Handbuch der Sodafabrikation. Braunschw. 1880, Bd. II., pag. 751. 3) Ibid., pag. 746. 4) OXLAND, BERZEL. Jahresber., Bd. 26, pag. 136; LAURENT, Repert. chim. appl. 3, pag. 100; Jahresber. 1861, pag. 898; MALLET, Compt. rend. 66, pag. 349. 5) HENSGEN, DINGL. Bd. 227, pag. 369. 6) SCHÖNBEIN, J. pr. Ch. 55, pag. 154; GMELIN-KRAUT's Handb. I., 2, pag. 349. 7) LUDWIG, Ber. 1, pag. 232. 8) v. MEYER u. C. LANGER, Berl. Ber. 15, pag. 277. 9) CRAFTS, Compt. rend. 90, pag. 183. 10) MORREN, Compt. rend. 68, pag. 376; POGG. 137, pag. 165. 11) BIEWEND, J. pr. Ch. 15, pag. 440. 12) MOHR, Ann. 22, pag. 162. 13) REGNAULT, Jahresber. 1863, pag. 70. 14) DUMAS, Compt. rend. 20, pag. 293; DOMY u. MARESKA, Compt. rend. 20, pag. 817. 15) SCHÖNFELD, Ann., Bd. 93, pag. 26; Bd. 95, pag. 8. 16) SCHÖNBEIN, Ann. Suppl. 2, pag. 222. 17) SCHÖNBEIN, J. pr. Ch. Bd. 55, pag. 154. 18) WÖHLER, Ann. Bd. 85, pag. 374. 19) FRE-

einander wirken liess. Der damals herrschenden Theorie entsprechend, bezeichnete er das Produkt als dephlogistisirte Salzsäure, während der Antiphlogistiker BERTHOLLET im Jahre 1785 das Chlor für oxydirte Salzsäure, also für eine Sauerstoffverbindung erklärte. Diese Ansicht blieb bis zum Jahre 1809 bestehen, dann aber sprachen GAY-LUSSAC und THÉNARD ihre durch experimentelle Belege gestützte Ueberzeugung aus, dass die sogen. oxydirte Salzsäure eine einfache Substanz sei und DAVY legte dem neuen Element den Namen Chlor resp. Chlorine (von χλωρος, grünlich) bei.

Im unverbundenen Zustand findet sich das Chlor nirgends in der Natur, und selbst wenn es durch irgend einen natürlichen Prozess in Freiheit gesetzt würde, so könnte es seiner energischen Verwandtschaft zu anderen Elementen wegen nicht lange isolirt bestehen. Chlorverbindungen sind dagegen sowohl im Mineral- als im Thier- und Pflanzenreich ausserordentlich verbreitet. So findet sich Chlor mit Natrium verbunden als Kochsalz, mit Kalium, Magnesium und Calcium vereinigt in den Stassfurter Salzen, in Verbindung mit Blei und Silber als Hornblei und Hornsilber; mit Quecksilber als Calomel, mit Kupfer, Eisen etc. in mancherlei Mineralien. Salmiak tritt als Ausblühung auf und Chlorwasserstoff wird als Exhalationsprodukt in reichlicher Menge von vielen Vulkanen und von vulkanischem Terrain abgegeben.

Im Thierkörper spielen die Chloralkalien eine sehr wichtige Rolle und alle Flüssigkeiten desselben enthalten Chlornatrium oder Chlorkalium oder beide Verbindungen zusammen. Die Chlorwasserstoffsäure, welche sich im Magensaft findet, ist ein wesentliches Agens für die Verdauung.

Geringer ist die Chlormenge, welche die Pflanzen enthalten, doch sind insbesondere die Strandpflanzen reich an Chloriden, chlorhaltige Aschen liefern aber auch die Binnenlandpflanzen.

Zur Gewinnung des Chlorgases bedient man sich sowohl im Grossen wie im Kleinen in der Regel des natürlich vorkommenden oder des künstlich regenerirten Braunsteins und lässt Salzsäure oder ein Gemisch von Kochsalz und Schwefelsäure darauf wirken.

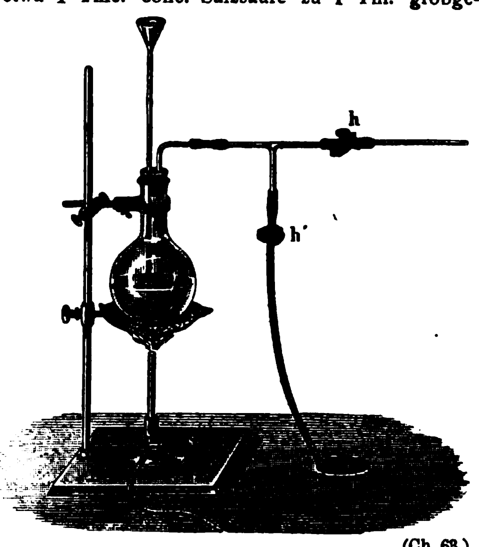
SENIUS, Quantitative Analyse. 20) BUNSEN u. ROSCOE, Phil. Mag. [4] 11, pag. 482; POGG., Bd. 100, pag. 43, 481; Bd. 101, pag. 235. 21) FARADAY, Ann. chim. phys. [3] 15, pag. 268. 22) NIEMANN, Ann. 1, pag. 32. 23) SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 60, pag. 317; Ann. 135, pag. 94. 24) LUNGE, Handb. d. Sodafabrik., Bd. 2, pag. 215. 25) FRESENIUS, Qualitative chem. Analyse. 26) DEICKE, POGG. 119, pag. 156. 27) ROSCOE u. DITTMAR, Ann. 112, pag. 327. 28) Ibid., ferner BINEAU, Ann. chim. phys. [3] 7, pag. 257. 29) GMELIN-KRAUT, Bd. 1, Abthlg. II., pag. 352. 30) CARIUS, Ann., Bd. 126, pag. 196. 31) GMELIN-KRAUT, Bd. 1, Abthlg. II., pag. 362. 32) BRANDAU, Ann. 151, pag. 340. 33) CARIUS, Ann., Bd. 140, pag. 317; 142, pag. 129; 143, pag. 321. 34) MILLON, GMELIN-KRAUT, Bd. 1, Abthlg. II., pag. 365. 35) COHN, J. pr. Ch. 83, pag. 53. 36) CALVERT u. DAVIES, Ch. Soc. 11, pag. 193; Ann. 110, pag. 344. 37) FARADAY, Ann. chim. phys. [3] 15, pag. 257. 38) SERULLAS, Ann. chim. phys. 45, pag. 204 u. 270. 39) KÄMMERER, POGG. 138, pag. 399. 40) MARIGNAC, BERZELIUS' Jahresber. 24, pag. 192. 41) WIEDERHOLD, POGG. 116, pag. 171; 118, pag. 186. 42) SLATER, J. pr. 60, pag. 247. 43) KOLB, Z. anat. Ch. 1, pag. 500. 44) SESTINI, Z. anal. Ch. 1, pag. 500. 45) BUNSEN, Ann. Ch. 86, pag. 282. 46) ROSCOE, Ann. Ch. 124, pag. 124. 47) KÄMMERER, POGG. 138, pag. 406; J. pr. 90, pag. 190. 48) MAYERHOFER, Ann. Ch. 158, pag. 326. 49) JANOVSKY, Berl. Ber. 8, pag. 1637. 50) GEUTHER u. HURTZIG, Ann. Ch. 111, pag. 171; DONNY u. MARESKA, Compt. rend. 20, pag. 817; Ann. Ch. 56, pag. 160; SCHÖNBEIN, J. pr. 88, pag. 483.

Der Process verläuft nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 4HCl = 2H_2O + MnCl_2 + Cl_2 \text{ resp.}$$

$$MnO_2 + 2NaCl + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + Cl_2.$$

Bei der Arbeit im Kleinen bringt man etwa 4 Thle. conc. Salzsäure zu 1 Thl. grobgestossenem Braunstein in einen mit Trichter- und Gasleitungsrohr versehenen Glaskolben (Fig. 63), oder man übergiesst überschüssigen Braunstein in nussgrossen Stücken mit soviel conc. Salzsäure, dass jene nicht vollkommen damit überdeckt werden. Beim Erwärmen auf dem Drahtnetz, Sand- oder Wasserbad tritt bald lebhafte Chlorgasentwicklung ein; indess ist das Gas stets feucht und enthält Chlorwasserstoff, oft auch Kohlensäure (vom Carbonatgehalt des Braunsteins). Das entweichende Gas leitet man durch eine mit Wasser gefüllte Flasche, in welcher Chlorwasserstoff und mitgerissene Theilchen der Manganlösung zurückbleiben. Soll das Chlor trocken sein, so ist es noch durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre oder durch eine concentrirte Schwefelsäure enthaltende Flasche zu leiten. Hört die Chlorentwicklung auf, so giesst man die Manganlauge ab und fügt neue Salzsäure zu den unverbraucht zurückgebliebenen Braunsteinstücken. Wird die Chlorentwicklung stürmischer, als man sie wünscht, so kann ein Theil des Gases durch Oeffnen des Quetschhahns *h'* in eine Abzugsvorrichtung oder einen mit zerfallenem Kalk gefüllten Topf abgeleitet werden.

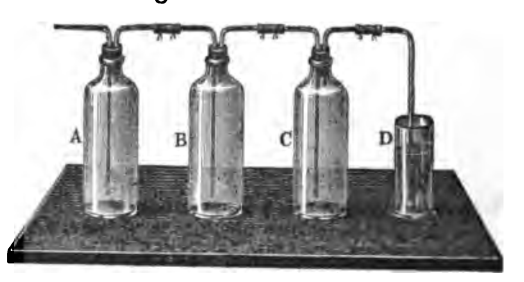


(Ch. 63.)

Wird die Chlorgewinnung mit Kochsalz und Schwefelsäure ausgeführt, so verwendet man auf 2 Thle. Braunstein 3 Thle. Kochsalz und 1 Th. einer kalten verdünnten Schwefelsäure, welche durch langsames Eingiessen von 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure in 4 Thle. Wasser hergestellt worden war. Erst beim Erwärmen beginnt die sehr regelmässig verlaufende Chlorentwicklung.

Auch durch Erhitzen von Kaliumbichromat (doppeltchromsaurem Kalium) mit überschüssiger Salzsäure lässt sich Chlor erhalten, und obwohl diese Methode weit kostspieliger ist als die früher erwähnten, so ist sie doch unter Umständen von besonderem Werth, weil sie ein von Kohlensäure völlig freies Gas liefert.

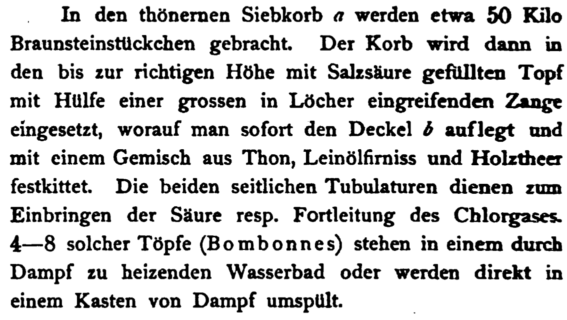
Soll das Chlorgas in Gefässen aufgesammelt werden, so leitet man es am besten in etwas raschem Strom durch eine bis auf den Boden des Gefässes herabreichende Röhre, wobei das schwere Chlorgas sich unten ansammelt und die leichtere Luft über sich hinausdrückt. In welcher Weise mehrere mit Chlorgas zu füllende Gefässe mit einander zu verbinden sind, zeigt beistehende Fig. 64. Die Füllung ist vollendet, sobald der Gefässinhalt der letzten Flasche bis zur Mündung eine grüne Farbe zeigt. — Auch in der pneumatischen Wanne kann das Chlor aufgefangen werden, aber es ist dann heisses Wasser oder gesättigte Kochsalzlösung zur Füllung der Gefässe und als Absperrflüssigkeit zu verwenden, weil kaltes Wasser zu viel Chlorgas ab-



(Ch. 64.)

sorbiren würde. Immerhin ist diese Operation wegen der unvermeidlichen Chlorverluste eine sehr lästige und für die Gesundheit schädliche.

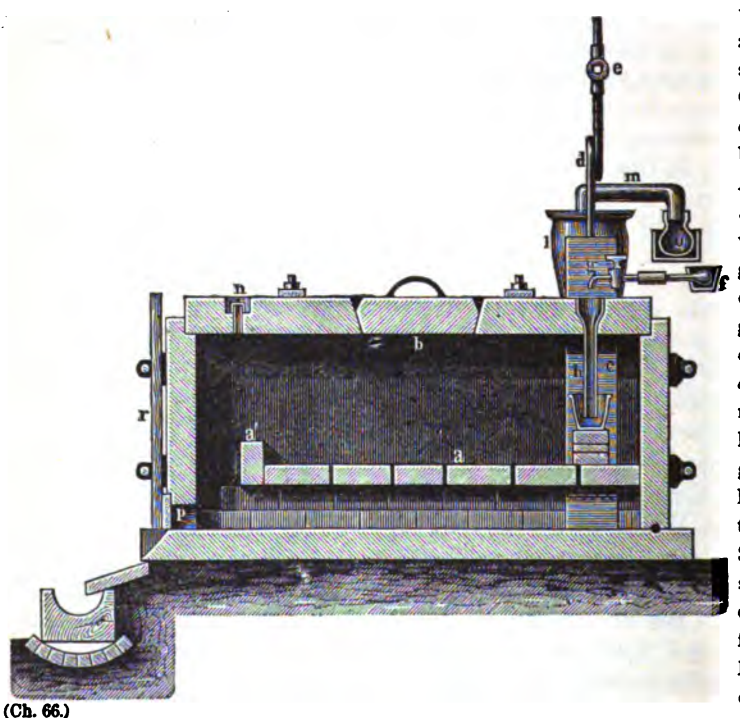
Die Entwicklung des Chlorgases in etwas grösserem Maassstab, z. B. in Bleichereien und Papierfabriken, die mit Gasbleiche arbeiten, geschieht häufig (2) in grossen Gefässen aus Steinzeug oder Chamottmasse etwa nach Art beistehender Zeichnung (Fig. 65).



(Ch. 65.)

In den thönernen Siebkorb *a* werden etwa 50 Kilo Braunsteinstückchen gebracht. Der Korb wird dann in den bis zur richtigen Höhe mit Salzsäure gefüllten Topf mit Hülfe einer grossen in Löcher eingreifenden Zange eingesetzt, worauf man sofort den Deckel *b* auflegt und mit einem Gemisch aus Thon, Leinölfirniss und Holztheer festkittet. Die beiden seitlichen Tubulaturen dienen zum Einbringen der Säure resp. Fortleitung des Chlorgases. 4—8 solcher Töpfe (Bombonnes) stehen in einem durch Dampf zu heizenden Wasserbad oder werden direkt in einem Kasten von Dampf umspült.

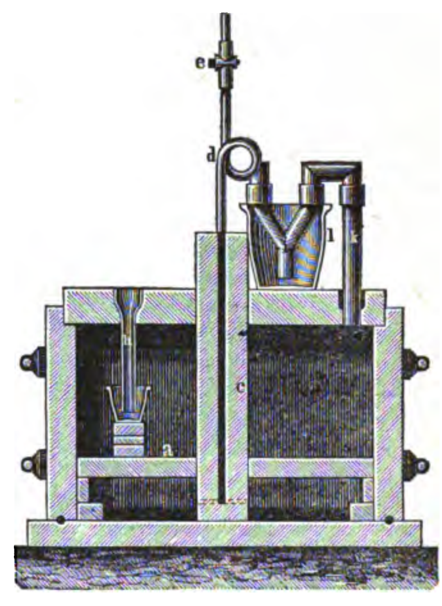
Bei Gewinnung des Chlors im ganz grossen Maassstab zum Zweck der Chlorkalkfabrikation (3) dienen jedoch in der Regel grosse, kastenartige Apparate, die entweder aus einem mit Deckel versehenen Steintrog aus einem Sandsteinblock bestehen oder aus mehreren Steinplatten zusammengesetzt sind. Begreiflicher Weise sind die grösseren Apparate in letzterer Art hergestellt, wobei die Fugen zwischen den einzelnen Platten durch Theer-Thonkitt oder Kautschukeinlagen gedichtet werden. Figur 66 zeigt einen Längsschnitt, Fig. 67 einen Querschnitt eines derartigen für Grossbetrieb berechneten Apparates. 300 bis 500 Kilo Braunstein, welcher zu zerschlagen ist, wird auf den aus Steinplatten gebildeten Rost *a* durch das Mannloch *b* herabgeworfen, worauf der Deckel des letzteren wieder aufgekittet wird. Dann lässt man durch den thönernen Hahn der Säureleitung *f* Salzsäure einfliessen, bis der Kasten zu $\frac{3}{4}$ gefüllt ist, was mit Hülfe eines durch die Probiröffnung eingeführten Stabes controlirt wird. Der unter der Röhre *h* stehende Topf bleibt mit Säure gefüllt und bewirkt hierdurch einen hydraulischen Verschluss jener Röhre.



(Ch. 66.)

Die Chlorentwicklung beginnt bei so grossen Mengen an Material sofort ohne künstliche Erwärmung, und man lässt deshalb die Säure langsam im Verlauf mehrerer Stunden einlaufen,

weil sonst zu stürmische Gasentwicklung eintreten würde. Das Chlor entweicht durch das Thonrohr *k*, welches mit einer zur Ausstrahlung des Chlorentwicklers dienenden Vorrichtung *l* verbunden ist. Der Topf *l* ist stets soweit mit Wasser gefüllt, dass das unterste Rohrstück *i* abgesperrt ist; soll jedoch zum Zweck der Neubeschickung des Chlorapparates dieser von der Hauptchlorleitung *o* abgesperrt werden, so giesst man soviel Wasser in den Topf *l*, dass dasselbe über der Verzweigungsstelle *i* steht und somit das Rohr *k* völlig verschliesst. Soll die Communication wieder hergestellt werden, so lässt man das Wasser aus dem Topf *l* durch einen Hahn an seinem Boden wieder z. Th. ablaufen. Nachdem die Chlorentwicklung 8—12 Stunden freiwillig stattgefunden, muss vorsichtig von Zeit zu Zeit etwas Dampf durch Oeffnen des Hahnes *e* eingelassen werden. Der Dampf tritt in das Steinrohr *c* und durch dessen Oeffnungen unterhalb des Steinrohrs *a* heraus in die Flüssigkeit. Die Biegung des bleiernen Dampfrohres bei *d* füllt sich beim Absperren des Dampfes alsbald mit Condensationswasser und dieses hindert dann, dass Chlorgas bis zum Dampfhahn *e* zurücksteigt und denselben zerstört. Bei erneutem Oeffnen des Hahns wird das Condensationswasser selbstverständlich sofort in den Chlorentwickler herabgedrückt.



(Ch. 67.)

Unter den zahlreichen neueren Methoden, welche zur Chlorgewinnung im Grossen vorgeschlagen wurden, hat sich die WELDON'sche noch am meisten Eingang verschafft, welche nicht natürlichen Braunstein, sondern aus den Manganlaugen stets von Neuem künstlich regenerirtes Mangandioxyd benutzt.

Die Regenerirung beruht darauf, dass das durch Kalk aus der Manganchlorürlauge gefällte Manganhydroxydul bei Gegenwart überschüssigen Kalks und suspendirt in der gebildeten Chlorcalciumlösung durch einen eingepressten Luftstrom mit Leichtigkeit zu Mangansuperoxyd oxydirt wird. Der erhaltene Schlamm wird direkt wieder zu dem Chlorentwickler gebracht, der dem früher beschriebenen ähnlich ist, nur keinen Rost besitzt. Auf die technischen Details dieser Regenerationsmethode kann hier nicht eingegangen werden (s. LUNGE's Handb. der Sodafabrik. Bd. 2, pag. 796).

Ein anderer, ebenfalls zu hoher Bedeutung gelangter Entwicklungsprocess trägt den Namen DEACON's, obwohl die Reaktion, auf welcher das Verfahren ursprünglich beruht, schon lange bekannt war (4). Es gründet sich darauf, dass ein Gemenge von Chlorwasserstoffgas und Luft beim Ueberleiten über erhitzte poröse Körper wie Thon, Bimstein, Eisenoxyd in der Art reagirt, dass Chlor und Wasser auftreten: $2HCl + O = H_2O + Cl_2$. DEACON fand jedoch, dass bei Gegenwart gewisser reaktionsfähiger Substanzen, insbesondere von Kupferverbindungen die Reaktion schon bei relativ niedriger Temperatur verläuft und dabei sämmtliches Chlor der Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Der Process gründet sich bei Anwendung von Kupfersulfat auf die Bildung von Kupferchlorid und Zerlegung desselben durch die hohe Temperatur in Chlorür und freies Chlor, worauf das Chlorür durch den Luftsauerstoff wieder oxydirt und durch neue Salzsäure in Chlorid überführt wird. Es ist also der bei Anwesenheit von Kupferverbindungen verlaufende Process nicht auf eine geheimnissvolle, katalytische Wirkung zurückzuführen (s. auch HENSGEN (5).

Zur Chlorgewinnung nach DAECON's Verfahren wird Salzsäuregas mit etwas mehr Luft

gemischt, als der obigen Gleichung entspricht. Ein Exhaustor aspirirt das Salzsäuregas aus den Sulfatöfen und gleichzeitig um so mehr Luft durch die Ofenthüren, je stärker er arbeitet. Die gemischten Gase werden durch ein System erhitzter U-förmiger Röhren geleitet, ähnlich wie bei der Winderhitzung für Hochöfen und so auf etwa 400° gebracht. Dann gelangen die Gase in einen grossen, mit vertikalen Scheidewänden versehenen eisernen Kasten, dessen mit Siebboden versehene Abtheilungen mit Thonkugeln (von 1,5 Centim. Durchmesser) gefüllt sind, welche zuvor mit Kupfersulfatlösung getränkt und scharf getrocknet worden waren. Der Zersetzungsapparat selbst ist von einem gemauerten Mantel umgeben und wird durch Feuerungen geheizt. Das austretende Gasgemisch enthält im Durchschnitt nur etwa 26—40% des vorhandenen Chlors in freiem Zustand, das übrige bleibt im unzersetzten Salzsäuregas. Letzteres wird beim Durchleiten des Gasgemisches durch einen mit Wasser gespeisten Coaksthurm vollständig zurückgehalten. Zur Darstellung von Chlorkalk muss das Gas nun noch getrocknet werden, indem man es einen mit Schwefelsäure gespeisten Coaksthurm passiren lässt.

Das DEACON'sche Verfahren leidet darunter, dass die getränkten Thonkugeln öfter erneuert werden müssen und die Apparate vieler Reparaturen bedürfen; so kam es denn, dass nur noch wenige Fabriken nach diesem Verfahren arbeiten, obwohl ungeheure Kosten bei seiner Einführung und Verbesserung darauf gewendet wurden.

Zahlreiche andere Vorschläge zur Chlorgewinnung im Grossen hatten keinen durchschlagenden Erfolg.

Das Chlor ist bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ein gelblichgrünes Gas, dessen Farbe um so dunkler ist, je mehr es erwärmt wird. Das über flüssigem Chlor befindliche, stark zusammengepresste Gas erscheint pomeranzengelb (6). Selbst in stark verdünntem Zustand besitzt das Chlor noch einen höchst charakteristischen, erstickenden Geruch und ruft beim Einathmen heftigen Husten und Erstickungszufälle hervor. Bei öfterem Einathmen verdünnten Chlors oder in Folge momentanen Eindringen concentrirten Chlors in die Lunge tritt Blutspeien ein. Als Gegenmittel wird die Inhalation von Weingeistdampf mit oder ohne Aetherzusatz oder Einathmung von Anilindämpfen empfohlen. Ammoniak greift die verletzten Gewebe zu stark an und steigert die Entzündung.

Das Chlorgas ist nicht selbst brennbar, dagegen brennt eine Wachs- oder Talgkerze im Chlorgas fort mit stark russender Flamme. Hierbei verbindet sich das Chlor vorzugsweise mit dem Wasserstoff des Brennmaterials und bewirkt hierdurch die Abscheidung des Kohlenstoffs.

Eine in die Chloratmosphäre eingeführte Leuchtgasflamme zeigt jenen Vorgang in noch ausgezeichneterer Weise.

Pflanzenfarben werden von Chlor rasch entfärbt, sobald Wasser resp. Feuchtigkeit zugegen ist; im scharf getrockneten Zustand findet nur unbedeutende oder gar keine Bleichung der Farbe statt. Gerüche fauler organischer Substanzen und Ansteckungsstoffe zerstört das Chlor in kürzester Zeit und wird es deshalb vielfach zu Desinfectionszwecken benutzt.

Das specifische Gewicht des Chlorgases ist nach BUNSEN 2·4482, nach E. LUDWIG (7) folgt das Gas erst über 200° dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz und zeigt bei dieser Temperatur das spec. Gew. 2·4502 (berechnet nach dem von STAS gefundenen Atomgewicht: 2·45012). Bei niederer Temperatur fand LUDWIG das spec. Gew. um mehrere Hundertel höher.

Neuere Untersuchungen von VICT. MEYER und C. LANGER (8) haben bei 100° die Dichte des reinen Chlorgases zu 2·50 ergeben, bei 900° zu 2·46—2·49 und bei 1200° zu 2·41—2·47. Auch bei Verdünnung des Chlors durch Luft ergaben sich ähnliche Zahlen, (z. B. mit 5 Vol. Luft 2·51, mit 15 Vol. Luft 2·46).

Selbst bei so hohen Temperaturen ist folglich eine Dissociation der Chlormoleküle in einzelne Atome auch bei Anwendung verdünnender Luft nicht wahrzunehmen. Frühere von V. MEYER angestellte Versuche hatten bei höherer Temperatur weit niedrigere Dichten, welche auf eine Dissociation des Chlormoleküles hinwiesen, ergeben, doch zeigte es sich, dass die Anwendung des bei diesen Versuchen als Chlorquelle dienenden Platinchlorürs in Folge der Diffusion der kleinen Chlormenge in viel Luft jene Resultate verursachte. Die von CRAFTS (9) angestellten späteren Versuche (s. oben) haben ergeben, dass bei Einleiten fertigen (nicht nascirenden) Chlors in den Apparat die Gasdichte selbst bei hohen Temperaturen normal ist.

Das Atomgewicht des Chlors ist seit BERZELIUS schon häufig bestimmt worden. Nach den Untersuchungen von STAS ergaben sich bei den verschiedensten Bestimmungsmethoden Zahlen zwischen 35·455 und 35·460, woraus er aus seinen Versuchen und denjenigen MARIGNAC's und PENNY's die Mittelzahl 35·457 berechnet (für H = 1 und O = 15·96 wird diese Zahl zu 35·368).

Das Absorptionsspectrum des Chlorgases zeigt zahlreiche dunkle Linien, ausserdem wird Blau und Violett vollständig absorbirt (10).

In der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erzeugt Chlorgas eine grünliche Färbung.

Flüssiges Chlor. Durch gleichzeitige Einwirkung von Kälte und starkem Druck wird Chlorgas zu einer dunkelgrünlichgelben Flüssigkeit verdichtet. Leichter als in dieser ursprünglich von DAVY und FARADAY benutzten Weise lässt sich flüssiges Chlor dadurch gewinnen, dass man mit Fliesspapier rasch abgetrocknetes Chlorhydrat in eine starke, einerseits zugeschmolzene Glasröhre bringt, auch deren anderes Ende zuschmilzt und nun den Röhreninhalt in warmem Wasser auf etwa 38° erhitzt. Das Chlorhydrat schmilzt und es werden zwei Flüssigkeitsschichten gebildet, von welchem die untere flüssiges Chlor, die obere aber Chlorwasser ist. Im Falle die Glasröhre Λ gebogen, so kann man leicht das flüssige Chlor in den leeren, von aussen mit Eis gekühlten Schenkel hinüberdestilliren lassen (11).

In trockenerem Zustand kann das flüssige Chlor in ebensolcher Schenkelröhre erhalten werden, wenn der längere Schenkel mit einem Gemisch aus geschmolzen gewesenem saurem Kaliumsulfat, trocknem Kochsalz und Braunsteinpulver gefüllt, über die Mischung etwas Chlorcalcium gelegt und nun das Gemenge erwärmt wird, während sich der leere Schenkel in einer Kältemischung befindet (12).

Das flüssige Chlor siedet bei — 33·6° (bei 760 Millim. Druck) (13), bricht das Licht etwas schwächer wie Wasser, hat ein spec. Gew. von 1·33 und gefriert selbst bei — 90° noch nicht (13). Die Elektricität vermag das flüssige Chlor nicht zu leiten.

Das Chlor besitzt energische Verwandtschaft zu vielen Elementen, insbesondere zu Wasserstoff und den Metallen. In den Verbindungen, welche es eingeht, wird das Chlor gewöhnlich als einwerthig angesehen, doch ist man in manchen Fällen, besonders in den Sauerstoffverbindungen veranlasst gewesen, ihm 3-, 5 und 7-Werthigkeit zuzuschreiben.

Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich das Chlor mit Phosphor, Arsen und Antimon unter lebhafter Feuererscheinung; mit Wasserstoff vereinigt es sich nicht im Dunkeln, sondern nur wenn das Gemenge von chemisch wirksamen Lichtstrahlen getroffen wird, langsam bei zerstreutem Tageslicht, rasch unter Explosion im Sonnenschein. Die Metalle, selbst die edeln, vereinigen sich leicht

an ihrer Oberfläche mit dem Chlor zu Salzen, wesshalb das Chlor den Namen Haloid (Salzbilder) s. Z. erhalten hat, ebenso wie Brom, Jod und Fluor. Die Reaction wird durch Erwärmen meist gesteigert, wobei sie dann oft unter Feuererscheinung stattfindet (z. B. Natrium, Eisen etc.). Ebenso vereinigt sich das Chlor mit Brom, Jod, Schwefel, Selen und zersetzt zahlreiche Verbindungen anderer Elemente, indem es sich mit dem einen oder anderen Bestandtheil oder mit beiden verbindet. So zerlegt es den Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, die Metallbromide und -jodide, ebenso auch das Ammoniak, treibt in der Wärme aus vielen Oxyden, z. B. Kaliumoxyd den Sauerstoff aus und wird von verschiedenen Hydroxyden (z. B. Kalium-, Natrium-, Calciumhydroxyd) absorbirt unter Bildung bleichend wirkender Produkte, aus denen Säurezusatz wiederum Chlor abzuscheiden vermag (Chornatron, Chlorkalk). Auf viele organische Verbindungen wirkt es in der Art ein, dass es an Stelle von Wasserstoffatomen tritt, welche mit Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt aus den Verbindungen austreten. Andererseits wird es von manchen organischen Substanzen auch direkt addirt. Nahe der Glühhitze zerstört das Chlor unter Abscheidung von Kohlenstoff alle organischen Körper.

Chlor und Wasser.

Von Wasser wird das Chlorgas reichlich absorbirt, eine bei 6° gesättigte Lösung zeigt 1·003 specif. Gewicht. Das Maximum der Löslichkeit findet bei 9 bis 10° C. statt und beträgt hier nach SCHÖNFELD (15) 2·5852 Vol. (auf 0° und 0·76 Millim. Druck bezogen). Die Löslichkeit des Chlors nimmt ab mit steigender Temperatur, beträgt bei 40° z. B. nur noch 1·3655 Vol. auf 1 Vol. Wasser und ist bei 100° gleich Null (s. auch PICKERING, Ch. Soc. J. 1880, pag. 139).

Das Chlorwasser zeigt den charakteristischen Geruch und die grüne Farbe des Chlors und zersetzt sich bald, besonders bei Einwirkung des Tages- oder Sonnenlichtes, wobei, der Gleichung $H_2O + 2Cl = 2HCl + O$ entsprechend, Sauerstoffgas entwickelt wird und schwache Salzsaure zurückbleibt. Ebenso wie freies Chlor vermag Chlorwasser organische Farbstoffe und Gerüche zu zerstören. Die bleichende Wirkung auf Indigo wird durch Zusatz von Salzsäure sehr vergrössert (16).

Chlorhydrat, sogen., scheidet sich aus gesättigtem Chlorwasser bei 0° in blassgelben Krystallen oder krystallinischen Massen ab, welche bei — 50° fast weiss erscheinen (17). Die Krystalle zersetzen sich in offenen Gefässen allmählich in Chlor und Wasser, in geschlossenen Röhren bleibt es selbst in gelinder Wärme unverändert, zerfällt aber bei 38° in flüssiges Chlor und chlorhaltiges Wasser. Beim Erkalten bildet sich Chlorhydrat zurück (18).

Chlorhydrat bildet sich auch beim Eintropfen von auf 2 bis 3° abgekühlter, wässriger unterchloriger Säure in concentrirte Salzsäure, wobei das Gemisch zu einem Krystallbrei erstarrt.

Das Freiwerden des Chlors erklärt sich nach der Gleichung: $HCl + HOCl = H_2O + Cl_2$

Die Erkennung des freien Chlors ist nicht schwierig. Sein charakteristischer Geruch, seine grüne Farbe und die Fähigkeit, aus Jodkalium Jod, aus Bromkalium Brom abzuscheiden, welche Elemente beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in diese Lösungsmittel übergehen und sie violett resp. braungelb färben, erlauben, selbst geringe Mengen freien Chlores in einer Flüssigkeit oder einem Gasgemenge zu erkennen.

Zur quantitativen Bestimmung des freien Chlores bringt man dasselbe mit

überschüssiger Jodkaliumlösung zusammen und bestimmt die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titriranalyse mit titrirter Lösung von Natriumthiosulfat (unterschwefligsaurem Natrium). 1 Atom Jod zeigt 1 Atom Chlor an.

Vielfach lässt man das Chlor auch auf eine überschüssige titrirte Lösung von arseniger Säure wirken und bestimmt durch Jodlösung von bekanntem Gehalt, wieviel Arsenik noch unoxydirt geblieben ist (19).

Das Chlor findet in der Technik sowohl im freien Zustand als in Form seiner Verbindungen die ausgedehnteste Anwendung. Chlorgas wird direct als Bleichmittel benützt, häufiger jedoch lässt man es durch Kalk absorbiren und verwendet den erhaltenen Chlorkalk zu jenem Zweck; ausserdem dient derselbe zur Herstellung von Chloroform, chlorsauren Salzen, zur Zerstörung von Gerüchen, als Desinfectionsmittel etc.

Chlorwasserstoff.

(Salzsäuregas) HCl. Chlorwasserstoffgas bilden einen wesentlichen Bestandtheil der Dämpfe, welche von vielen Vulkanen auch im Ruhezustand ausgestossen werden, und die Quellen, welche solch vulkanischem Terrain entspringen oder die darüber hinfliessenden Bäche enthalten das Gas häufig in geringer Menge gelöst, doch nimmt der Säuregehalt rasch ab, da der Kalkgehalt des Bodens die Säure bindet. Im Magensaft der Säugethiere ist etwas Salzsäure enthalten, als Absonderungsprodukt der Labdrüsen; so enthält der Magensaft des Hundes etwa 3 % Salzsäure.

Chlorwasserstoff kann sich auf verschiedene Weise bilden. Direct aus den Bestandtheilen Chlor und Wasserstoff entsteht es, wenn die beiden Gase gemischt und dem Tages- oder Sonnenlicht oder irgend einer chemisch wirksame Strahlen aussendenden Lichtquelle (Magnesiumlicht, Licht des verbrennenden Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf mit Stickoxyd etc.) ausgesetzt werden. Ist die Lichtstärke gering, so findet die Vereinigung der Gase langsam statt, und BUNSEN und ROSCOE (20) benutzten dieses Verhalten zur Messung der chemischen Wirksamkeit verschiedener Lichtquellen, denn die Menge der gebildeten Salzsäure (welche sofort zur Absorption gebracht wird) ist proportional dem Produkt aus der verflossenen Belichtungszeit und der chemischen Intensität des Lichtes.

Bei starker Lichtquelle tritt heftige Explosion ein, indem die bei der Vereinigung der beiden Gase frei werdende Wärme das gebildete Chlorwasserstoffgas plötzlich ausdehnt. Ein Lichtstrahl, welcher jenes Gasgemenge, auch Chlorknallgas genannt, passirt hat, ist nicht mehr im Stande, noch ein zweites Mal die Vereinigung der Gase zu bewirken.

Nimmt man die Explosion in einer geschlossenen, starken Röhre vor und lässt nachher Wasser in dieselbe eintreten, so füllt dasselbe den ganzen Raum, im Falle gleiche Volumina beider Gase angewendet wurden, anderenfalls bleibt das überschüssige Gas unverbunden zurück. Eine Volumänderung findet bei der Reaction nicht statt. Das durch Electrolyse aus concentrirter wässriger Salzsäure erhaltene Gasgemisch explodirt besonders leicht schon im Tageslicht. Auch durch eine Flamme oder einen auf 150° erhitzten Gegenstand, sowie durch den electrischen Funken wird das Chlorknallgas leicht explodirt. In allen diesen Fällen entsteht Chlorwasserstoffgas, welches an die feuchte Luft gelangend alsbald dichte Nebel bildet.

Chlorwasserstoff bildet sich ferner beim Zusammentreffen von Chlor mit Wasserstoff enthaltenden Verbindungen. So wird Jodwasserstoff, Bromwasserstoff,

Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff und Ammoniak leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff. Wasser vermag das Chlor nur bei Gegenwart des Lichts oder bei Rothglühhitze zu zersetzen, wobei Sauerstoff und Chlorwasserstoff auftreten. Viele organische Verbindungen werden durch Chlor bei minderer oder höherer Temperatur in der Art verändert, dass ein Theil ihres Wasserstoffs mit Chlor verbunden austritt, während für jedes eliminirte Wasserstoffatom ein Chloratom in die Verbindung eintritt. Bei Rothgluth zersetzt das Chlor die organischen Stoffe vollständig, indem sämmtlicher Wasserstoff derselben an Chlor gebunden wird.

Eine wichtige Bildungsweise des Chlorwasserstoffs beruht auf der Einwirkung der Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure etc. auf Chlormetalle, insbesondere auf die Chloralkalien. Endlich entsteht auch Chlorwasserstoff, wenn manche Chlorverbindungen, z. B. Chloride verschiedener Metalloide, anorganische und organische Säurechloride etc. mit Wasser oder Ammoniak zusammentreffen.

Die bequemste Darstellungsweise des Chlorwasserstoffs beruht auf der Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure. Will man bei niederer Temperatur arbeiten, so dass der Process in Glasgefässen vorgenommen werden kann, so ist ein Molekül Schwefelsäure auf ein Molekül Chlornatrium anzuwenden, und der Gleichung $H_2SO_4 + NaCl = HCl + NaHSO_4$ entsprechend wird saures Natriumsulfat gebildet. Ist aber ein Erhitzen des Reactionsgemisches auf Rothglut zulässig, so können 2 Moleküle Kochsalz auf 1 Molekül Schwefelsäure angewandt werden, weil bei jener hohen Temperatur das zuerst gebildete primäre Natriumsulfat auf ein weiteres Molekül Chlornatrium zersetzend wirkt, sodass normales Natriumsulfat und Chlorwasserstoff entstehen. Der genannte Process wird dann durch die Gleichung $H_2SO_4 + 2NaCl = 2HCl + Na_2SO_4$ dargestellt.

Das erst erwähnte Verfahren wird im Kleinen in dem Laboratorium ausgeführt, während das letztere im grössten Maassstab in den Sodafabriken angewandt wird, um das Kochsalz in Glaubersalz zu überführen. Das gleichzeitig entstehende Chlorwasserstoffgas dient zur Gewinnung der käuflichen Salzsäure.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffs im Kleinen bringt man 100 Thle. Kochsalz in einen mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Glaskolben, dessen Kork ausser der Gasfortleitungsröhre noch eine doppelt gebogene Trichterröhre, sogen. WELTER'sche Sicherheitsröhre, trägt. Durch die Trichterröhre wird die mit $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes an Wasser zuvor verdünnte und wieder erkaltete. Schwefelsäure (170 Thle.) eingetragen und dann der Kolbeninhalt erwärmt. Unverdünnte Säure bewirkt leicht heftiges Aufschäumen der Masse.

Das entweichende Chlorwasserstoffgas ist etwas feucht und enthält mitgerissene Tröpfchen des Kolbeninhalts. Man wäscht das Gas, indem man es ein mit ganz wenig concentrirter Salzsäure gefülltes Gefäss passiren lässt. Um das Gas zu trocknen leitet man es schliesslich durch eine Chlorcalciumröhre. Sehr bequem, wenn auch kostspielig, gewinnt man Chlorwasserstoffgas durch Eintropfen conc. Schwefelsäure durch einen mit Hahn versehenen Trichter in ein zu $\frac{1}{3}$ mit käuflicher Salzsäure gefülltes Gefäss. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst und behält nur 0·32 $\frac{0}{0}$ HCl zurück (P. W. HOFFMANN, Berl. Ber. I. pag. 272).

Soll das Gas in Gefässen aufgesammelt werden, so geschieht dies entweder in der mit Quecksilber gefüllten pneumatischen Wanne oder durch Einleiten des etwas raschen Gasstroms bis auf den Boden der Gefässe, wie dies bei Chlor näher beschrieben ist.

Im Grossen wird das Chlorwasserstoffgas als Nebenproduct bei der Glauber-

salzfabrikation (s. diese) gewonnen, jedoch sofort durch Apparate geleitet, in welchen das Gas von Wasser absorbirt wird (s. bei Salzsäure).

Das Chlorwasserstoffgas ist farblos, nicht brennbar und vermag die Verbrennung anderer Stoffe, sowie die Athmung nicht zu unterhalten. Es raucht an der Luft stark, indem es sich mit dem in ihr enthaltenen Wasserdunst vereinigt und eine Condensation zu Dampfbläschen verursacht. Der Geruch des Gases ist höchst stechend erstickend und zum Husten reizend, der Geschmack ist stark sauer. Durch starken Druck oder Kälte lässt sich das Gas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die aber bei — 110° noch nicht erstarrt. Ihre Dampfspannung beträgt nach FARADAY (21) bei 0°: 26·2 Atmosphären, bei — 69° noch 2·28 Atmosphären, nach NIEMANN (22) bei 0°: 33 und bei + 12·50: 40 Atmosphären.

Bei 1500° zerfällt das Chlorwasserstoffgas zum grössten Theil in seine Bestandtheile, doch vereinigen sich dieselben wieder, sobald die Temperatur sinkt. Nur wenn das Erhitzen im DEVILLE'schen Apparat vorgenommen wird, in welchem ein durch fliessendes Wasser auf 10° kalt gehaltenes Silberrohr von einem auf 1500° erhitzten Porzellanrohr umgeben ist, wird die Wiedervereinigung der Gase verhindert. Es bildet sich Chlorsilber und freier Wasserstoff bleibt übrig (23).

Durchschlagende electrische Funken zerlegen Chlorwasserstoffgas zum kleinsten Theil, denn umgekehrt wird ein Gemenge der beiden Bestandtheile durch den Funken zu Salzsäuregas vereinigt.

Viele Metalle zerlegen Chlorwasserstoffgas, indem sie sich mit dem Chlor zu Chloriden vereinigen, Metalloxyde gehen in Berührung mit dem Gas in Chloride über unter Bildung von Wasser; Superoxyde scheiden ausserdem freies Chlor ab.

In Wasser ist Chlorwasserstoffgas äusserst leicht löslich und wird so heftig von demselben absorbirt, dass beim Oeffnen eines mit dem Gase gefüllten Gefässes unter Wasser letzteres in das Gefäss hineinstürzt fast wie in einen luftleeren Raum.

Zur Darstellung der Salzsäure genannten wässrigen Lösung des Chlorwasserstoffgases wird das Gas nur auf die Oberfläche des Wassers geleitet, wobei es vollständig absorbirt und die Gefahr des Zurücksteigens des vorgelegten Wassers in das Gasentwickelungsgefäss vermieden wird.

Die rohe Salzsäure des Handels wird auf diese Weise in kolossalen Mengen als Nebenproduct bei der Glaubersalzfabrikation gewonnen und bildet einen sehr wichtigen Handelsartikel. Aus den Sulfatöfen leitet man das in der Pfanne entwickelte Gas für sich durch Thonröhren in die Absorptionsapparate, während das viel heissere, in der Muffel gebildete Salzsäuregas durch einen aus getheerten Steinen gebauten Kanal zugeführt wird (24). Auf Zeichnung 69, pag. 632 ist die letztgenannte Art der Zuleitung angegeben.

Ehe das Salzsäuregas in die Absorptionsflaschen gelangt, hat es in der Regel einen kleinen aus Steinen erbauten Thurm zu passiren, in welchen das Gas unten eintritt, einen Steinrost passirt und dann zwischen durchbrochenen Thonscheiben aufsteigt, welche den ganzen Innenraum erfüllen und mehrmals täglich mit frischem Wasser bespritzt werden. Hier wird das heisse Gas nicht nur abgekühlt, sondern die leichter condensirbaren Schwefelsäuredämpfe, welche in ihm enthalten sind, vorzugsweise zurückgehalten, sodass die zu gewinnende Salzsäure weit reiner wird als ohne diese Vorrichtung. Durch zwei Thonröhren tritt das Gas in die thönernen Absorptionsflaschen, Bombonnes genannt. Jede der beiden Thonröhren führt ihren Inhalt zunächst gesondert durch dreizehn Bombonnes, erst dann werden die Gase in einen einzigen Bombonne zusammengeleitet und passiren dann noch zwei Colonnen, jede aus dreizehn Flaschen bestehend. Auf der Zeichnung ist nur eine Flaschenreihe angegeben, man hat sich dieselbe viermal hintereinander aufgestellt zu denken.

Die Bombonnes fassen 175 bis 200 Liter und besitzen etwa beistehende Gestalt.



(Ch. 68.)

Das Salzsäuregas tritt durch den Rohrstutzen *o* ein und durch *o'* wieder aus. Das zur Absorption dienende Wasser wird häufig in jede Flasche durch den mittleren Tubulus eingefüllt und durch eine Seitentubulatur oder mit Hilfe eines Hebers nach der Sättigung abgelassen. Zweckmässiger ist es aber, wenn die Bombonnes in der Art unter einander communiciren, dass frisches Wasser in die am höchsten stehende Flasche continuirlich einfliesst, während der Inhalt jeder Flasche durch ein nahe am Boden mündendes Gasrohr hinüberfliesst in die folgende, sobald die tiefer stehende Flasche entleert wird. In letztere tritt zuerst das Gas und sättigt die hier befindliche, schon Salzsäure enthaltende Flüssigkeit, da das eintretende Gasgemenge sehr reich an Chlorwasserstoffgas ist. Wasser und Gas haben also eine entgegengesetzte Bewegungsrichtung und der Umstand, dass die Communicationsröhre die Säure vom Boden der Flasche hinüberleitet auf die Oberfläche des folgenden Bombonne, erleichtert die Absorption erheblich, da die gesättigteren Flüssigkeitstheile schwerer sind als die schwächere Säure und daher letztere dem Gasstrom am meisten ausgesetzt wird.

Zur besseren Abkühlung des Gases sind die Flaschen der ersten Doppelreihe durch etwa 1 Meter hohe Thonröhren verbunden, welche die Gase zu passiren haben, bei den hinteren Reihen sind die Verbindungsrohre niedriger.

Aus der letzten Thonflasche gelangen die immer noch Salzsäure haltigen Gase in den untersten Theil des thönernen Absorptionsthurmes, steigen hier durch einen Steinrost hinauf, winden sich durch den mit durchlöcherten Thonplatten und in seinem oberen Theil mit Coaksstücken gefüllten Innenraum des Thurmes und werden von dem durch ein SEGNER'sches Wasserrädchen gelieferten, über Coaks- und Thonplatten herabrieselnden Wasser ihres Chlorwasserstoffs beraubt. Die obere Oeffnung des Thurmes steht mit einem Thonrohr in Verbindung, welches die nicht absorbirten Gase herableitet, zunächst in eine Thonflasche und dann weiter in einen im Boden befindlichen Kanal, welcher mit einer hohen Esse in Verbindung steht.

Die so gewonnene Salzsäure des Handels enthält verschiedene **Verunreinigungen**. Ihre gelbe Farbe rührt gewöhnlich von Eisenchlorid her, manchmal von verkohlten organischen Stoffen, Stroh etc. In der Regel enthält sie Schwefelsäure, häufig schweflige Säure oder Chlor (herrührend vom Gehalt der angewandten Schwefelsäure an salpetriger Säure), sowie Arsen; manchmal auch Zinn, Mangan und andere mehr zufällige Verunreinigungen wie Sand etc.

Zur Herstellung chemisch reiner Salzsäure verdünnt man die rohe Säure von 100 auf 160 Thle. (spec. Gew. ca. 1·12) und fügt etwas Chlorwasser zu, im Falle die Säure schweflige Säure enthält, oder schweflige Säure, wenn sie chlorhaltig ist. Um etwa vorhandenes Arsen (Chlorarsen) zu entfernen, ist Schwefelwasserstoff einzuleiten und nach längerem Stehen und Decantiren oder Filtriren letzterer durch Erwärmen der Säure zu verjagen. Auch durch Zusatz von Zinnchlorür und nachheriges Destilliren kann arsenfreie Säure gewonnen werden. Die Destillation der Säure ist auch anderer Verunreinigungen wegen kaum entbehrlich, indess geht Eisenchlorid ebenfalls mit über, doch erst gegen das Ende der Operation; ebenso ist der erste Theil des Destillats zu verwerfen.

Reine Salzsäure muss farblos sein und ohne Rückstand verdampfen; nach

starkem Verdünnen darf auf Zusatz von Chlorbaryum auch nach dem Erhitzen kein Niederschlag entstehen, anderenfalls ist Schwefelsäure zugegen. Mit Jodkaliumlösung vermischte Kleisterflüssigkeit darf von der Säure nicht gebläut werden, was die Gegenwart von Chlor oder Eisenchlorid anzeigen würde. Indigolösung darf nicht entfärbt werden (Chlor), Schwefelwasserstoff darf die stark verdünnte Säure nicht fällen (Arsen), nach der Neutralisirung durch reines Ammoniak darf Schwefelammonium keinen Niederschlag erzeugen (Eisen, Thallium) und Jodlösung darf nicht entfärbt werden (schweflige Säure oder Arsen) (25).

Die reine concentrirte Salzsäure raucht an feuchter Luft und gesteht unter dem Gefrierpunkt des Quecksilbers zu einer butterartigen Masse. Der Geschmack der Säure, selbst der stark verdünnten, ist äusserst sauer.

Der Gehalt der concentrirten Salzsäure an gelöstem Chlorwasserstoff variirt mit Druck und Temperatur. DEICKE (26) hat folgende Tabelle über die Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser festgestellt, welche sich auf 1 Cbcm. Wasser und einen Barometerstand von 0·76 Millim. bezieht.

Temperatur	Vol. des absorbirten Gases	Spec. Gew.	Procentgehalt
0	525·2	1·2257	45·148
4	494·7	1·2265	44·361
8	480·3	1·2185	43·828
12	471·3	1·2148	43·277
14	462·4	1·2074	42·829
18	451·2	1·2064	42·344
18·25	450·7	1·2056	42·283
23	435·0	1·2014	41·536

Die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Chlorwasserstoffgas ist von 25% HCl an aufwärts abhängig vom Druck, doch nimmt sie bei Verstärkung desselben nur wenig und nicht dem HENRY'schen Gesetz entsprechend zu.

Folgende Tabelle giebt nach den Untersuchungen von ROSCOE und DITTMAR (27) die Quantität des von 1 Grm. Wasser bei 0° absorbirten Gases an bei verschiedenem Partialdruck des trocken gedachten Chlorwasserstoffgases:

Druck einer Quecksilbersäule von Meter	Absorbirtes Gas in Gramm
0·06	0·613
0·10	0·657
0·15	0·686
0·20	0·707
0·25	0·724
0·30	0·738
0·40	0·763
0·50	0·782
0·60	0·800
0·70	0·817
0·80	0·831
0·90	0·844
1·00	0·856
1·10	0·869
1·20	0·882
1·30	0·895

der Einfluss der Temperatur auf die Absorption ergiebt sich aus folgender, von denselben Autoren herrührender Tabelle, welche angiebt wieviel Gramm HCl bei 0·76 Millim. Druck 1 grm Wasser zu absorbiren vermag.

Temperatur	Gramm Chlorwasserstoff
0° C	0·825
4°	0·804
8	0·783
12	0·762
16	0·742
20	0·721
24	0·700
28	0·682
32	0·665
36	0·649
40	0·633
44	0·618
48	0·603
52	0·589
56	0·575
60	0·561

Hiernach verliert gesättigte Salzsäure beim Erhitzen einen Theil des Gases und natürlich auch ein wenig Wasser, wird das Erhitzen fortgesetzt, so erreicht die Säure endlich den constanten Siedepunkt 110° und destillirt dann unverändert über, so dass eine Säure von 20·24 $\frac{0}{0}$ Chlorwasserstoffgas, welche der Formel $HCl + 8H_2O$ entspricht, ohne Zersetzung destillirt werden kann. Concentrirtere Säure giebt Gas ab, verdünntere verliert Wasser, bis jene Concentration erreicht ist. Dies gilt jedoch nur für einen Barometerstand von 0·76 Millim., bei höherem Druck ist die constant destillirende Säure schwächer (z. B. bei 0.80 Millim. Druck: 20·2 $\frac{0}{0}$), bei niederem stärker (z. B. bei 0·70 Millim. Druck: 20·4 $\frac{0}{0}$ HCl) (28), doch sind die Differenzen bei den gewöhnlich vorkommenden Barometerschwankungen nicht erheblich.

Bei längerem Stehen an der Luft oder beim Durchleiten von Luft verliert concentrirte Salzsäure an Gehalt, wobei indess die herrschende Temperatur von Einfluss ist. Beim Stehen an der Luft wird nach BINEAU schliesslich eine etwa der Formel $HCl + 6H_2O$ entsprechende Säure erhalten, doch lassen sich auf diese Weise keine bestimmten Hydrate des Chlorwasserstoffs isoliren, da Wechsel in der Temperatur oder dem Druck continuirlich die Zusammensetzung und den Siedepunkt ändert. Nur die Annahme eines Hydrates $HCl + 2H_2O$ ist zulässig. Dasselbe scheidet sich in Krystallen ab, wenn Chlorwasserstoffgas in auf — 22° abgekühlte Salzsäure eingeleitet wird (PIERRE und PUCHOT l. c. 82. pag. 45).

Der Gehalt einer Salzsäure kann durch Gewichts- oder Titriranalyse festgestellt werden, gewöhnlich genügt es, die Concentration der Salzsäure mit Hilfe des Aräometers von BEAUMÉ festzustellen. Im Nachfolgenden ist die neueste von J. KOLB (C. r. 74, pag. 337; DINGL. 204, pag. 322; WAGNER's Jahresber. 1872, pag. 260) herrührende Tabelle abgedruckt.

Aräometergrade nach BEAUMÉ	Dichtigkeit	100 Thle. enthalten bei 0° HCl	100 Thle. enthalten bei 15° HCl	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
0	1·000	0·0	0·1	0·3	0·3	0·3
1	1·007	1·4	1·5	4·7	4·4	4·2
2	1·014	2·7	2·9	9·0	8·6	8·1
3	1·022	4·2	4·5	14·1	13·3	12·6
4	1·029	5·5	5·8	18·1	17·1	16·2
5	1·036	6·9	7·3	22·8	21·5	20·4
6	1·044	8·4	8·9	27·8	26·2	24·4
7	1·052	9·9	10·4	32·6	30·7	29·1
8	1·060	11·4	12·0	37·6	35·4	33·6
9	1·067	12·7	13·4	41·9	39·5	37·5
10	1·075	14·2	15·0	46·9	44·2	42·0
11	1·083	15·7	16·5	51·6	48·7	46·2
12	1·091	17·2	18·1	56·7	53·4	50·7
13	1·100	18·9	19·9	62·3	58·7	55·7
14	1·108	20·4	21·5	67·3	63·4	60·2
15	1·116	21·9	23·1	72·3	68·1	64·7
16	1·125	23·6	24·8	77·6	73·2	69·4
17	1·134	25·2	26·6	83·3	78·5	74·5
18	1·143	27·0	28·4	88·9	83·0	79·5
19	1·152	28·7	30·2	94·5	89·0	84·6
19·5	1·157	29·7	31·2	97·9	92·0	87·4
20	1·161	30·4	32·0	100·0	94·4	89·6
20·5	1·166	31·4	33·0	103·3	97·3	92·4
21	1·171	32·3	33·9	106·1	100·0	94·9
21·5	1·175	33·0	34·7	108·6	102·4	97·2
22	1·180	34·1	35·7	111·7	105·3	100·0
22·5	1·185	35·1	36·8	115·2	108·6	103·0
23	1·190	36·1	37·9	118·6	111·8	106·1
23·5	1·195	37·1	39·0	122·0	115·0	109·2
24	1·199	38·0	39·8	124·6	117·4	111·4
24·5	1·205	39·1	41·2	130·3	121·5	115·4
25	1·210	40·2	42·4	132·7	125·0	119·0
25·5	1·212	41·7	42·9	134·3	126·6	120·1

Eine von KREMERS (POGG. 108, pag. 115) aufgestellte Tabelle lässt ermitteln, welches die Dichtigkeit einer Salzsäure bei einer andern als der Normaltemperatur ist (die hier zu 19·5° angenommen wird).

Temperatur	Spec. Gew. 1·0401 8·9 %	Spec. Gew. 1·0704 16·6 %	Spec. Gew. 1·1010 25·5 %	Spec. Gew. 1·1330 35·8 %	Spec. Gew. 1·1608 46·6 %
0°	0·99557	0·99379	0·99221	0·99079	0·98982
19·5°	1·00000	1·00000	1·00000	1·00000	1·00000
40°	1·00707	1·00781	1·00877	1·00990	1·01063
60°	1·01588	1·01665	1·01794	1·01969	1·02108
80°	1·02639	1·02676	1·02791	1·02986	
100°	1·03855	1·03801	1·03867	1·04059	

Eine Säure, welche z. B. 25·5 % HCl enthält, zeigt bei der Normaltemperatur 19·5° das spec. Gew. 1·101 (= 13° B.); bei 40° wird sie $\frac{1·101}{1·00877} = 1·092$ spec. Gew. (= 12° B.) zeigen; bei 100°: $\frac{1·101}{1·03867} = 1·060$ spec. Gew. (= 8° B.).

Die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs, gewöhnlich **Salzsäure** genannt, findet in der analytischen, synthetischen und technischen Chemie die ausgedehnteste Anwendung. Salzsäure dient hierbei vielfach als Lösungsmittel, indem sie gar manche in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen in leicht lösliche Chloride umwandelt. Viele Metalle, z. B. Eisen und Zink werden rasch von Salzsäure gelöst unter Wasserstoffentwicklung, die Carbonate des Calciums, Bariums, Strontiums und aller Schwermetalle mit Ausnahme des Silbers lösen sich unter Abscheidung von Kohlensäure zu Chloriden.

Die in Wasser unlöslichen Hydroxyde sowie die Salze schwächerer Säuren werden ebenfalls in analoger Weise von Salzsäure gelöst. In manchen Fällen genügt diese Säure allein nicht, um Lösung resp. Zersetzung herbeizuführen, aber eine **Königswasser** (s. d.) genannte Mischung von Salzsäure mit Salpetersäure führt zum Ziel. So lösen sich Gold, Platin und Zinnober etc. mit Leichtigkeit in Königswasser.

2 Thle. Schnee und 1 Thl. conc. Salzsäure liefert eine ausgezeichnete **Kältemischung**, deren Temperatur bis — 32° beträgt.

Wie bereits oben für das Chlorwasserstoffgas erwähnt wurde, entwickelt auch wässrige Salzsäure mit Superoxyden, z. B. Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd Chlorgas und gerade die Salzsäure wird zur fabrikmässigen Gewinnung des Chlors angewendet.

Es ist unmöglich, hier auch nur annähernd die überaus zahlreichen Processe namhaft zu machen, bei welchen Salzsäure eine wesentliche Rolle spielt.

Die **qualitative Ermittelung**, ob eine Flüssigkeit Chlorwasserstoff oder gelöste Chloride enthält, wird mit Hülfe von Silbernitratlösung ausgeführt, indem man zunächst mit reiner Salpetersäure ansäuert und dann einige Tropfen der Silberlösung zufügt. Im Falle Chlor in Form von Chlorwasserstoff oder Metallchlorid vorhanden ist, bildet sich Chlorsilber als ein weisser, käseartig flockiger Niederschlag, der sich beim Schütteln zusammenballt und im Lichte bald violett färbt. Wässriges Ammoniak löst den Niederschlag leicht, während Bromsilber, welches mit Chlorsilber verwechselt werden könnte, darin schwerlöslich ist.

Chlor kann neben Brom und Jod erkannt werden, indem man sich die betreffenden Haloidalkalien herstellt, diese mit Kaliumbichromat zusammenschmilzt und das Produkt mit concentrirter Schwefelsäure destillirt. Entwickeln sich gelbrothe Dämpfe, die sich in der Vorlage zu chromhaltigen, blutrothen Tröpfchen verdichten, so ist Chlor zugegen, da nur bei seiner Anwesenheit eine flüchtige Chromverbindung, Chromylchlorid CrO_2Cl_2, entsteht.

Das Destillat wird mit Wasser vermischt, worauf man die gelbe Lösung mit Bleiacetat versetzt. Das Entstehen eines Niederschlags von Chromgelb beweist noch schärfer, dass Chrom überdestillirt war (s. Analyse).

Wiley (Amer. Ch. J. 2, pag. 48) empfahl das Destillationsprodukt mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure und einem Strychninkrystall zusammenzubringen. Auftretende Purpurfärbung zeigt das Chrom und somit auch das Chlor an. Brom stört die Reaction nicht, wohl aber Jod.

Nach Vortmann (Berl. Ber. 13, pag. 324) lässt sich Chlor neben Brom und Jod erkennen und selbst bestimmen, wenn man die Substanz in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd kocht, bis kein Geruch nach Brom oder Jod mehr erkennbar ist. Brom entweicht vollkommen, Jod zum Theil, etwas jodsaures Blei wird somit sammt dem übrigen Bleisuperoxyd abfiltrirt und das Filtrat auf Chlor geprüft.

Quantitativ bestimmt man das an Wasserstoff oder Metall gebundene Chlor gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silbernitratlösung, Auswaschen, Trocknen und Wiegen des fast zum Schmelzen erhitzt gewesenen und wieder erkalteten Niederschlags von Chlorsilber. Durch Titriranalyse kann das Chlor ebenfalls sehr genau bestimmt werden, indem man soviel Silberlösung von bekanntem Gehalt unter Erwärmen und Umschütteln zufügt, bis ein weiterer Tropfen keine Fällung mehr erzeugt; oder indem man einen Ueberschuss solcher Silberlösung zufügt und mit Rhodanammonium (bei Zusatz eines Eisenoxydsalzes) (Volhard) oder Kochsalzlösung zurücktitrirt.

Unterchlorigsäure-Anhydrid, Cl_2O.

Diese Verbindung wird bei Einwirkung von Chlorgas auf Quecksilberoxyd erhalten (29). Da die Reaction leicht von zu bedeutender Wärmeentwicklung begleitet ist, so verwende man das durch Fällung bereitete Quecksilberoxyd nicht direct, sondern erst, nachdem es durch Erhitzen auf 300—400° gebracht und dann wieder abgekühlt worden ist. Durch das Erhitzen wird das Oxyd dichter. Man füllt eine lange, durch Wasser gekühlte Röhre damit und leitet Chlorgas in langsamem Strome hindurch. Das Unterchlorigsäure-Anhydrid entweicht am anderen Röhrenende als gelbes Gas. In eine Vorlage geleitet, welche auf — 40° abgekühlt ist, verdichtet sich das Gas zu einer blutrothen Flüssigkeit, welche bei 19—20° siedet. (Aronheim, Berl. B. 12, pag. 27). Ihr Dampf riecht durchdringend, chlorähnlich.

Die flüssige Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen oft unter Explosion; selbst die auf — 20° abgekühlte Substanz verpufft beim Anfeilen des Glases, in welchem sie sich befindet. Auch die gasförmige Verbindung explodirt leicht beim Erwärmen, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst, indem sie dabei in Sauerstoff und Chlor zerfällt. Phosphor, Schwefel, Phosphor- und Schwefelwasserstoff, Selen, Arsen und Antimon bewirken bei Berührung mit dem Gas sofortige, von Flamme begleitende Explosion, Kohlenoxydgas wird zu Phosgen chlorirt, mit Chlorwasserstoffgas entsteht Wasser und Chlor. Nach neueren Angaben von V. Meyer und Ladenburg (Berl. Ber. 17, pag. 157) kann die Darstellung der Verbindung bei vorsichtigem Verfahren ganz ungefährlich selbst in Vorlesungen ausgeführt werden.

Unterchlorige Säure, HOCl.

Das gasförmige Unterchlorigsäure-Anhydrid sowie die flüssige Verbindung lösen sich reichlich in Wasser. Zweckmässiger erhält man eine wässrige Lösung der Säure nach Carius durch Schütteln von 1 Liter Chlorgas mit 15 Grm. gefälltem und auf 300° erhitzt gewesenem Quecksilberoxyd und wenig Wasser. Die wässrige Säure kann abdestillirt werden. Ferner entsteht unterchlorige Säure, wenn Chlorkalk mit sehr verdünnter Salpetersäure allmählich vermischt wird, bis die Säure fast die Hälfte des Kalkes sättigt. Dann wird destillirt.

Die concentrirte wässrige Lösung der unterchlorigen Säure ist orangegelb und ätzt die Haut stärker wie Salpetersäure. Beim Erwärmen tritt gelbes Gas aus. Concentrirte wie verdünnte Säure zersetzt sich langsam im Dunkeln, schnell im Sonnenlicht, wobei Chlor und Chlorsäure auftreten.

Salze der unterchlorigen Säure, Hypochlorite genannt, sind in reinem Zustand wenig bekannt. Werden die Oxyde oder Hydroxyde der Alkalimetalle, des Magnesiums, Zinks oder Kupfers mit der wässrigen Lösung der unterchlorigen Säure zusammengebracht, so entsteht eine im Vacuum eintrockenbare Lösung

der entsprechenden Hypochlorite. Unterchlorigsaures Calcium erhielt KINGZETT in Krystallen durch starkes Abkühlen einer concentrirten Chlorkalklösung.

Mit Metallchloriden gemischt erhält man die Hypochlorite beim Zusammentreffen von Chlor mit den Hydroxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle. Die Produkte, sogen. Bleichsalze, werden entweder wie Chlornatron nur in Lösung gewonnen, oder wie der Chlorkalk als Pulver. Derartige Körper sind dadurch charakterisirt, dass sie bei Zusatz von Salzsäure Chlor in Freiheit setzen. Die Natur dieser Bleichverbindungen ist noch immer nicht sicher festgestellt. Näheres s. b. Chlorkalk (Calcium).

Die Lösungen der Hypochlorite zersetzen sich langsam unter Sauerstoffentwicklung; im Tages- oder Sonnenlicht wird die Zersetzung beschleunigt. Es entsteht hierbei Chlormetall, sowie chlorsaures Salz. Beim Erhitzen erfolgt die Zerlegung rasch und ganz besonders begünstigt wird dieselbe, wenn Mangansuperoxyd, Cobaltoxyd, Kupferoxyd oder Eisenoxyd beigefügt wird (s. Chlorkalk). Die Oxyde bleiben schliesslich unverändert zurück. Auf leicht oxydirbare Stoffe, wie Phosphor, Arsen, Jod, Schwefel, Eisen, Metallsulfide, Bleisalze etc. wirken die Lösungen der Hypochlorite Sauerstoff übertragend und erzeugen z. B. Phosphorsäure, Jodsäure, Schwefelsäure, ferner Eisenoxyd, Bleisuperoxyd u. s. f.

Viele organische Farbstoffe werden durch die unterchlorige Säure wie deren Salzlösungen gebleicht, ebenso werden Riechstoffe zerstört.

Betreffs der Analyse der Hypochlorite siehe bei Calciumhypochlorit (Chlorkalk).

Chlorigsäure-Anhydrid, Cl_2O_3.

Die Existenz dieser Verbindung ist in neuester Zeit durch eine Arbeit GARZAROLLI-THURNLACKH's bestritten worden (s. u.). Nach älteren Angaben entsteht sie bei Einwirkung reducirender Stoffe auf Chlorsäure. Insbesondere besitzt salpetrige Säure die Eigenschaft, aus einem Gemenge von chlorsaurem Kalium mit Salpetersäure Chlorigsäuregas zu entwickeln. Auch Benzol oder arsenige Säure und Schwefelsäure, ferner Weinsteinsäure, Rohrzucker bewirken jene Reduction.

Zur Darstellung (31) löst man zunächst 100 Thle. Benzol in 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 100 Thln. Wasser. Zu der erkalteten Flüssigkeit sind 12 Thle. gepulvertes Kaliumchlorat zuzufügen und das Gemisch in einem Kolben mit aufgeschliffenem oder angeblasenem Gasleitungsrohr auf etwa 50° zu erwärmen. Das Gas wird über etwas Wasser hinweggeleitet und in eine unter — 18° abgekühlte Vorlage geführt, in welcher es sich zu 5—7 Cbcm. einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet. Beim Erwärmen derselben auf + 50 entwickelt sich aus ihr reines Chlorigsäuregas (32).

Das verflüssigte Anhydrid besitzt bei 0° ein spec. Gew. von 1·33—1·387 und siedet wenig über 0°, doch schon bei niedrigerer Temperatur verflüchtigt es sich rasch. Das Gas ist dunkelgrünlichgelb und besitzt einen erstickenden Geruch. Sein spec. Gew. wurde bei 9° zu 4·07, bei 13° zu 4·022 gefunden; bei 16° zeigte es 3·1678 (BRANDAU).

Nur mit besonderer Vorsicht kann mit dem Chlorigsäure-Anhydrid gearbeitet werden, da es leicht und mit Heftigkeit explodirt. Ein Tropfen der Flüssigkeit, welche bei einer Temperatur von 8—10° etwa 20 Centim. hoch in ein Becherglas herabfiel, zerschmetterte dasselbe mit heftigem Knall.

Beim Aufbewahren zersetzt sich die flüssige Substanz selbst im Dunkeln bald, das gasförmige Anhydrid zerfällt im Sonnenlicht rasch in Chlor und Sauerstoff, wobei sich, wenn Feuchtigkeit zugegen war, auch Ueberchlorsäure in Krystallen abscheidet Bei Berührung des Gases mit leicht brennbaren Körpern wie Phosphor, Schwefel, Arsen findet Explosion statt.

Die wässrige Lösung des Gases, in welcher Chlorige Säure, ClO_2H, angenommen werden kann, ist grün oder im concentrirteren Zustand rothgelb. Bei gewöhnlicher Temperatur vermag Wasser sein 5—6 faches Volum an Chlorigsäuregas zu absorbiren.

Die Lösung wirkt stark oxydirend; rothen Phosphor löst sie z. B. augenblicklich, schweflige Säure wird in Schwefelsäure überführt, wobei gleichzeitig Chlorwasserstoff entsteht, also Wasser zersetzt wird. Aus Blei- und Mangansalzlösungen scheidet die chlorige Säure die betreffenden Superoxyde aus und oxydirt Eisenoxydulsalze zu Oxydsalzen.

GARZAROLLI-THURNLACKH (Berl. Ber. 14, pag. 28, Ann. Ch. 209, pag. 184) untersuchte neuerdings das nach verschiedenen Methoden dargestellte sogen. Chlorigsäure-Anhydrid Cl_2O_3 hinsichtlich des Verhältnisses zwischen der Ausdehnung, welche das Gas bei seiner Zersetzung erfährt und dem Volum des freigewordenen Sauerstoffs. Hierbei ergab sich das Verhältniss fast genau wie 1:2, während reines Chlortrioxyd das Verhältniss 1:1 liefern müsste. Hiernach wäre das sogen. Chlortrioxyd wie das Euchlorin kein einheitlicher Körper, sondern nur ein Gemenge von Chlordioxyd mit Chlor resp. Sauerstoff.

Die chlorige Säure ist einbasisch und ihre Salze entsprechen der Formel $ClO \cdot OM$. Durch Auflösen der Metallhydroxyde in der wässrigen Säure resp. der Lösung des Chlordioxyds oder auch durch doppelte Umsetzung können die Salze erhalten werden. Aus Kalilauge und titrirter Chlordioxydlösung wird das chlorigsaure Kalium durch Verdunstung bei 45—50°, wobei Kaliumchlorat auskrystallisirt, Zusatz von Weingeist zur Mutterlauge und weitere Verdunstung gewonnen, GARZAROLLI-THURNLACKH und v. HAYN (Ann. Ch. 209, pag. 203). Kohlensäure und die stärkeren Säuren zerlegen die chlorigsauren Salze. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind farblos, die des Bleis und Silbers gelb. Das Bleisalz verpufft bei 100° und wird durch Schwefelwasserstoff zunächst geschwärzt, dann aber in Folge der Oxydation des Schwefelbleis durch die chlorige Säure in weisses Bleisulfat überführt.

Unterchlorsäure-Anhydrid, ClO_2

auch Chlordioxyd genannt, entsteht bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure oder Oxalsäure auf chlorsaures Kalium.

Die Darstellung (34) dieses Körpers darf nur unter Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln (Schutzmasken und dicke Handschuhe), versucht werden, da das Chlordioxyd leicht von selbst mit grosser Gewalt explodirt. Zu 15—20 Grm. reinem, gepulvertem Kaliumchlorat, welches sich in einer Retorte befindet, werden allmählich 100 Grm. concentrirte, zuvor in einer Kältemischung abgekühlte Schwefelsäure zugefügt und das Gemisch vorsichtig auf 20° und später bis gegen 40° erwärmt. Es entweicht ein grüngelbes Gas, welches schwerer als Luft ist und ähnlich wie Chlorgas in trocknen Flaschen aufgefangen werden kann. Soll das Gas condensirt werden, so ist es in eine durch eine Kältemischung abgekühlte Vorlage zu leiten. Der Apparat darf keine Kork- oder Kautschukverbindung besitzen, sondern die Leitungsröhren etc. müssen eingeschliffen oder angeschmolzen sein.

Ist das Kaliumchlorat Chlorkalium- oder wasserhaltig, die Schwefelsäure nicht stark genug abgekühlt oder kommt das Gas mit leicht oxydirbaren organischen Stoffen in Berühruug, so tritt heftige Explosion ein. Auch helles Tageslicht vergrössert die Gefahr. Selbst bei Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln explodirten einige Tropfen der flüssigen Verbindung bei COHN's Versuchen und zerschmetterten und zerstäubten den Apparat (35).

Eine andere von COHN als gefahrloser bezeichnete Darstellungsmethode ist die von CALVERT und DAVIES (36) angegebene. Bei Anwendung dieser Methode wird ein Gemenge von 2 Mol.

chlorsaurem Kalium und 9 Mol. krystallisirter Oxalsäure auf etwa 70° erwärmt. Das Gas ist kohlensäurehaltig.

Das Chlordioxyd bildet eine lebhaft rothe Flüssigkeit, welche bei 730·9 Millim. Druck bei 9° ohne Explosion siedet, wenn der Apparat ganz aus Glas besteht. (SCHACHERL, POGG. Beibl. 3, pag. 578). Durch ein Gemenge von fester Kohlensäure und Aether abgekühlt erstarrt sie beim Evacuiren der übergestülpten Glocke zu rothen, dem Kaliumbichromat ähnlichen Krystallen, welche schon bei — 76° schmelzen (FARADAY) (37).

Die flüssige Verbindung vergast mit grösster Leichtigkeit, und jeder ausserhalb der Kältemischung befindliche Tropfen verdampft sofort unter Bildung eines krystallinischen Anfluges. Der Dampf bleicht feuchtes Lakmuspapier energisch, doch ohne es zuvor zu röthen. Das Molekulargewicht der gasförmigen Verbindung ist bei 30° nach PEBAL (Ann. Ch. 177, pag. 1; 203, pag. 112) 67·29 ($H_2 = 2$) und die Molecularformel hiernach ClO_2.

Beim raschen Erhitzen auf 100° oder beim Schütteln mit Quecksilber zerfällt das Chlordioxydgas in Chlor und Sauerstoff unter heftiger von Lichtentwicklung begleiteter Verpuffung, im Sonnenlicht findet die Zerlegung langsamer statt. Die wässrige Lösung des Gases zerfällt schon im Dunkeln allmählich in Chlorsäure und chlorige Säure, z. Th. auch Chlor und Sauerstoff abscheidend.

Phosphor und andere leicht entzündliche

(Ch.69).

Stoffe bewirken ebenfalls leicht Explosion des Gases, wenn sie mit demselben in Berührung kommen.

Am ungefährlichsten und bequemsten lässt sich diese Erscheinung wahrnehmen, wenn man zu einigen Krystallen von chlorsaurem Kalium, welche sich in einem spitz zulaufenden Glase befinden, durch einen Trichter etwas concentrirte Schwefelsäure fliessen lässt und dann ein erbsengrosses Phosphorstückchen in das Glas wirft. Unter Wasser verbrennt alsdann der Phosphor unter Erzeugung kleiner Explosionen des sich entwickelnden Chlordioxyds.

Wasser von + 4° löst etwa sein 20faches Volum des Gases und liefert eine tief rothgelbe Flüssigkeit, welche keine saure Reaction besitzt und beim Erwärmen das gelöste Gas wieder abgiebt.

Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich Chlordioxyd und färbt dieselbe gelb.

Die wässrige Lösung des Gases enthält keine wirkliche Unterchlorsäure gelöst, denn beim Zusammentreffen mit Basen werden keine eigenthümlichen Salze jener hypothetischen Säure gebildet, sondern Gemenge von chlorsaurem und chlorigsaurem Salz, $Cl_2O_4 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$.

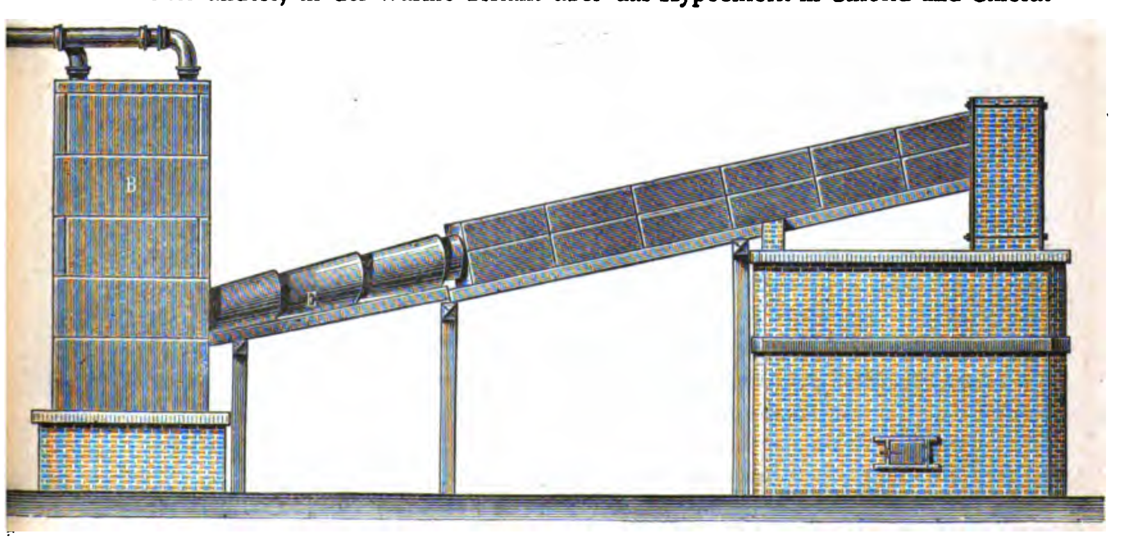
Chlorsäure, ClO_3H.

Die Chlorsäure ist uns in reinem Zustand nicht bekannt, sondern nur in Form ihrer wässrigen Lösung. Ein Anhydrid der Chlorsäure ist ebenfalls noch nicht dargestellt.

Chlorsäure bildet sich direct bei der Zersetzung der wässrigen Lösung der chlorigen Säure oder des Chlordioxyds im Tageslicht. Zu ihrer Gewinnung scheidet man die Chlorsäure jedoch weit zweckmässiger aus ihren Salzen ab.

Chlorsaure Salze entstehen neben Chloriden beim Einleiten von Chlorgas in die heissen Lösungen der Alkalien oder alkalischen Erden.

Zunächst bildet sich Chlorid und Hypochlorit: $2KHO + 2Cl = KCl + ClOK + H_2O$, eine Reaction, welche bei niederer Temperatur sich nicht weiter ändert; in der Wärme zerfällt aber das Hypochlorit in Chlorid und Chlorat



nach der Gleichung: $3ClOK = 2KCl + ClO_3K$. Die beiden Salze lassen sich durch Krystallisation trennen, wobei das Chlorat zuerst auskrystallisirt.

Zur Abscheidung der Chlorsäure aus ihren Salzen zerlegt man entweder das chlorsaure Kalium mit Siliciumfluorwasserstoff oder eine Lösung von chlorsaurem Barium mit verdünnter Schwefelsäure. Bei Anwendung der erstgenannten Methode mischt man nach SERULLAS (38) die heisse Lösung des chlorsauren Kaliums mit Siliciumfluorwasserstoffsäure, dampft unter 30° C. ein und filtrirt durch Glasstaub (resp. Glaswolle). Ueberschüssige Kieselflusssäure verflüchtigt sich beim Eindunsten.

Soll Bariumchlorat verwendet werden, so zersetzt man dasselbe mit der berechneten Menge an verdünnter Schwefelsäure.

Die so erhaltenen verdünnten Lösungen der Chlorsäure können im Vacuum concentrirt werden bis zu 1·282 spec. Gew. bei 14·2°. Bei dieser Concentration enthält die Flüssigkeit 40·1 % Chlorsäure und entspricht der Formel $ClO_3H + 7H_2O$. Die Lösung ist farblos, nicht ölartig und röthet Lakmuspapier stark, worauf es rasch entfärbt wird. Die Säure riecht stechend, der Salpetersäure ähnlich, besonders beim Erwärmen.

Versucht man noch weiter im Vacuum zu concentriren, so tritt Chlorentwicklung ein. Bei — 20° wird die Säure zähe, ohne selbst zu krystallisiren oder Eis abzuscheiden (KÄMMERER) (39).

Die verdünnte Chlorsäure zersetzt sich bei etwa 40°; bei der Destillation geht zuerst fast reines Wasser über, dann Ueberchlorsäure, während Chlorgas und Sauerstoff austreten. Chlorsäure ist im Destillat nicht enthalten.

Die Chlorsäure zeigt stark oxydirende Eigenschaften, im concentrirten Zustand entzündet sie sogar eingetauchtes Fliesspapier. Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff zu Wasser, Schwefel und Schwefelsäure oxydirt, Jod selbst in Jodsäure verwandelt und Salzsäure setzt sich mit Chlorsäure um in Chlor und Wasser.

Die Chlorsäure ist eine einbasische Säure und bildet daher nur eine Reihe von Salzen, Chlorate genannt. Die Bildung derselben kann durch Sättigen der Chlorsäure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle erfolgen, die wichtigeren Chlorate der Alkali- und Alkali-Erdmetalle gewinnt man neben Metallchloriden bei der Einwirkung von Chlor auf die in Wasser gelösten oder suspendirten Hydroxyde der Alkali- oder Alkali-Erdmetalle (s. o.).

Die Salze der Chlorsäure sind (mit Ausnahme weniger basischer Verbindungen) löslich in Wasser und zeichnen sich sämmtlich dadurch aus, dass sie beim stärkeren Erhitzen unter Austritt von Sauerstoff in Chloride übergehen. Bei den Chloraten der Alkalimetalle ist ein Zwischenstadium der Zersetzung zu bemerken, welches sich dadurch kund giebt, dass die geschmolzene Salzmasse dick und zähe wird und bei gleichbleibender Erwärmung die Sauerstoffentwicklung nahezu aufhört. Würde nun die Hitze verstärkt, so fände unter erneuter Sauerstoffabgabe völlige Reduction zu Chlorid statt, in jenem Stadium besteht jedoch die geschmolzene Salzmasse aus einem Gemenge von Chlorid und Hyperchlorat.

Sind pro 100 Grm. chlorsaures Kalium 6½ Liter Sauerstoff entwichen, so enthält der Rückstand 65 bis 66 % überchlorsaures Kalium aber kein Chlorat mehr; es zersetzt sich also ein Theil des Kaliumchlorats in Chlorid und Perchlorat, ein Theil aber auch in Chlorid und Sauerstoff (MARIGNAC) (40). Wird Eisenoxyd, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd oder Platinschwarz dem Kaliumchlorat beigemischt, so findet die totale Zersetzung des Salzes schon bei weit niedrigerer Temperatur statt, z. B. bei Eisenoxyd bei 110—120°, bei Mangan-

superoxyd bei 200—205°, bei Platinschwarz bei 260—270°, und im Falle diese Substanzen in geschmolzenes Kaliumchlorat eingestreut werden, tritt unter lebhaftem Aufschäumen sogar Glüherscheinung ein (WIEDERHOLD) (41).

Streut man brennbare Stoffe wie Schwefel, Kohle, Eisen in geschmolzenes Chlorat, so findet heftige, oft von starkem Lichtglanz begleitete Verbrennung statt; mischt man aber jene brennbaren Substanzen mit Kaliumchlorat, insbesondere Phosphor, Schwefel, Kohle, Zucker, Schwefelantimon, viele Metallsulfide etc., so entstehen höchst leicht entzündliche, z. Th. gefährliche Mischungen. Die Gemenge mit Phosphor und Schwefel und Schwefelantimon explodiren resp. entzünden sich oft schon bei der schwächsten Reibung, ebenso durch den electrischen Funken.

Chlorate dürfen daher, wenn sie z. B. für Feuerwerksmischungen mit brennbaren Stoffen gemengt werden sollen, niemals mit diesen zusammengerieben, sondern nur mit einer Federfahne auf einer Tischplatte vorsichtig gemischt werden.

Ausser zur Herstellung von Feuerwerkskörpern, Zündmassen für Percussionshütchen und Zündhölzern finden chlorsaure Salze auch Anwendung in der Medicin und Färberei.

In wässrigen Lösungen werden die Chlorate nicht so leicht reducirt, Schwefelwasserstoff bleibt z. B. ohne Wirkung, doch findet beim Kochen jener Lösungen mit Phosphor Reduction zu Chlorid statt (SLATER) (42) ebenso wirkt Zink bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure (KOLB, TERTINI) (43).

Salzsäure zersetzt alle chlorsauren Salze unter Entwicklung eines gelben Gases, welches DAVY Euchlorin nannte und anfangs für eine besondere Sauerstoffverbindung des Chlors hielt, dann aber als ein Gemenge von Chlor mit Unterchlorsäure ansah. MILLON betrachtete es als Chlorochlorsäure, Cl_2O_3, $2Cl_2O_5$. Neuere Untersuchungen von v. PEBAL und SCHACHERL (Ann. Ch. 182, pag. 193) ergaben, dass die Einwirkung der Salzsäure zunächst nach der Gleichung $KClO_3 + 2HCl = ClO_2 + Cl + KCl + H_2O$ verläuft, dass aber Salzsäure sich mit Chlordioxyd häufig weiter umsetzt in Wasser und Chlor.

In analytischer Beziehung dient zur Erkennung der Chlorsäure-Salze deren Eigenschaft, mit Kohle oder Schwefelantimon gemischt beim Entzünden lebhaft verpuffende Gemenge zu liefern; auch mit Cyankalium erhitzt verpuffen die Chlorate selbst in sehr kleinen Mengen kräftig. Weiter bietet die beim Erhitzen der Chlorate bewirkte Sauerstoffentwicklung, welche durch Einführen eines glimmenden Holzspahns in das zur Erhitzung dienende, kleine, unten zugeschmolzene Röhrchen zu erkennen ist, und die Hinterlassung eines durch Silberlösung zu charakterisirenden Chlorids genügende Mittel zur Erkennung der Salze der Chlorsäure. Besonders charakteristisch ist auch das knatternde Geräusch, die gelbe Farbe der Flüssigkeit und der eigenthümliche Geruch nach Chlordioxyd, welcher auftritt, wenn ein trocknes Chlorat mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht wird.

Indigolösung wird von chlorsauren Salzen auf Zusatz von Salzsäure sofort gebleicht, ebenso wenn etwas verdünnte Schwefelsäure und hierauf schwefligsaures Natrium zugefügt wird; in beiden Fällen ist das Auftreten von Chlor die Ursache der entfärbenden Wirkung.

Die quantitative Bestimmung der Chlorsäure oder ihrer Salze kann in der Weise geschehen, dass man die Substanz mit einer überschüssigen titrirten Eisenvitriollösung und Salzsäure erhitzt und dann das nicht in Ferrichlorid überführte Eisensalz mit Zinnchlorür zurücktitrirt.

Auch durch Reduction der Chlorsäure zu Chlorwasserstoff kann erstere bestimmt werden. Zu diesem Zweck bringt man in die Lösung des Chlorates ein Stückchen Zink und etwas verdünnte Schwefelsäure und lässt einige Stunden stehen oder kocht nach FLEISSNER (Wien, Monatsh. 1880, 1, pag. 313) eine Stunde mit Zinkstaub. Die vom ungelöst gebliebenen Zink abgegossene oder abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf zur Bestimmung der entstandenen Salzsäure mit Silbernitrat gefällt (SERTINI) (44).

BUNSEN (45) schlug vor, das Chlorat mit Salzsäure zu zerlegen und das entwickelte Gasgemisch in Jodkaliumlösung zu leiten. Chlor sowohl wie Chlordioxyd wirken auf Jodkalium Jod ausscheidend und zwar werden auf 1 Molekül Chlorsäure im Ganzen stets 6 Atome Jod abgeschieden, wie auch das Verhältniss zwischen Chlor und Chlordioxyd ausfallen mag. Das abgeschiedene Jod ist mit unterschwefligsaurem (thioschwefelsaurem) Natrium unter Zusatz von etwas Stärkekleisterlösung zu titriren.

Um die in Bleichsalzen vorkommenden Chlorate zu bestimmen, reducirt DREYFUSS (Bull. soc. chim. 36, pag. 202) die Hypochlorite durch Ammoniak und titrirt die Chlorsäure mit einer durch titrirte Zinnchlorürlösung entfärbten Kupfersulfatlösung.

Ueberchlorsäure, $HClO_4$.

Ueberchlorsäure entsteht bei der langsamen Selbstzersetzung oder der Destillation der Chlorsäure, ausserdem bei der Electrolyse der gelösten chlorsauren Salze, der Salzsäure (der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Chloride) und des Chlorwassers, sowie bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure auf Chlorate. Manche dieser Bildungsweisen beruhen auf der Selbstzersetzung zuvor entstandener Chlorsäure (s. diese).

Salze der Ueberchlorsäure entstehen neben Chlorid wie erwähnt aus den Chloraten der Alkalimetalle durch Einwirkung höherer Temperatur.

Zur Bereitung der Ueberchlorsäure geht man am besten von einem ihrer Salze aus.

1 Thl. überchlorsaures Kalium, welches, im Falle es etwas Kaliumchlorat enthält, davon zuvor durch Digestion mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad, Auswaschen und Umkrystallisiren sorgfältig zu reinigen ist (SCHACHERL, Ann. Ch. 182, pag. 193), wird mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so lange das Destillat noch in der Vorlage erstarrt. Das krystallinische Product stellt das erste Hydrat der Ueberchlorsäure, $ClO_4H \cdot H_2O$, dar und wird nochmals der Destillation unterworfen und dabei so lange bis auf 110° erwärmt, bis keine Flüssigkeit mehr übergeht, sondern Krystalle des Hydrats sich im Retortenhals verdichten.

Bei einem anderen Verfahren bereitet man aus chlorsaurem Kalium und Kieselfluorwasserstoff eine Lösung von Chlorsäure, welche dann soweit eingedampft wird, bis dichte Dämpfe von Ueberchlorsäure sich zu entwickeln beginnen. Hierauf destillirt man die Flüssigkeit vorsichtig aus einer Retorte. Um die hierbei gewonnene wässrige Ueberchlorsäure zu entwässern, wird sie mit dem vierfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure wie oben angegeben destillirt.

Bei der Concentrirung der Ueberchlorsäurelösung durch Destillation mit Schwefelsäure geht wie erwähnt bei niederer Temperatur reine Ueberchlorsäure über, bei fortgesetztem Erhitzen destillirt gegen 200° eine wässrige Ueberchlorsäure, welche sich mit der reinen Säure in Berührung mit dieser zu dem festen Monohydrat vereinigt, wenn die Vorlage nicht gewechselt oder die Destillation nicht rechtzeitig unterbrochen wird (ROSCOE) (46).

Die Ueberchlorsäure ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche für sich nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar ist. Bei 72° färbt sich die Säure dunkel, bei 92° tritt gelbes nach Chlordioxyd riechendes Gas und dicker, weisser Dampf auf, und es destilliren einige dem Brom an Aussehen gleichende Tropfen von 94·77 ᵹ Ueberchlorsäuregehalt. Bei weiterem Erhitzen

trat auch einmal heftige Explosion ein. Beim Aufbewahren, selbst im Dunkeln färbt sich die Ueberchlorsäure und zersetzt sich nach einigen Wochen von selbst unter Explosion. Das spec. Gew. der Ueberchlorsäure ist bei 15·5° 1·782. Auf der Haut erzeugt die concentrirte Säure schmerzhafte und gefährliche Wunden; auf Holzkohle gebracht explodirt ein Tropfen der Säure fast so heftig wie Chlorstickstoff, auch mit wasserfreiem Aether, Papier und Holz in Berührung gebracht explodirt die reine Ueberchlorsäure heftig unter Feuererscheinung (ROSCOE) (46).

Wässrige Ueberchlorsäure kann in reinem Zustand am besten durch Zersetzung des überchlorsauren Bariums mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten werden (PERREY, Monit sc. [3], 7, pag. 767).

Reine Ueberchlorsäure zischt mit Wasser, ebenso löst sich das krystallisirte Monohydrat unter Erhitzung darin auf.

Beim Destilliren der verdünnten Säure geht anfangs nur Wasser über, dann sehr verdünnte Säure, bis bei 203° eine starke Ueberchlorsäure mit 71·6 bis 72·2 % Gehalt als dickes Oel überdestillirt (die Formel $ClO_4H + 2H_2O$ erfordert 73·63 % $HClO_4$).

Concentrirte Ueberchlorsäure wird nach KÄMMERER (47) durch Jod zersetzt unter Bildung von Jodsäure und Ueberjodsäure.

Die Ueberchlorsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze, die überchlorsauren Salze oder Hyperchlorate auch Perchlorate genannt, nach der Formel $M'ClO_4$ zusammengesetzt sind.

Die überchlorsauren Salze sind in Bezug auf ihr analytisches Verhalten dadurch von anderen Salzen zu unterscheiden, dass sie bei starkem Erhitzen unter Sauerstoffgasentwicklung zu Chloriden reducirt werden oder Sauerstoff, Chlor und Metalloxyd liefern, auf glühender Kohle heftig verpuffen und in Wasser mit Ausnahme des Kalium- und Rubidiumsalzes ziemlich leicht löslich sind.

Von chlorsauren Salzen unterscheiden sich die Perchlorate wesentlich dadurch, dass sie selbst in der Siedhitze von Salzsäure nicht angegriffen werden, also keine Gelbfärbung und Euchlorinentwicklung zeigen, sowie dass sie von concentrirter Schwefelsäure unter 100° nicht zersetzt und darum nicht gelb gefärbt werden. —

Mit Kaliumsalzlösungen, selbst mit Weinsteinlösung erzeugt Ueberchlorsäure oder die Lösung eines sonstigen Salzes derselben bei nicht zu grosser Verdünnung einen aus kleinen Kryställchen bestehenden, weissen Niederschlag von Kaliumperchlorat.

Chlor und Arsen.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$.

Arsen vereinigt sich mit Chlor nur zu dieser einen Verbindung, auch wenn Chlor in grossem Uebermaass und bei niederer Temperatur dargeboten wird. MAYERHOFER (48), JANOVSKY (49), GEUTHER (50).

Arsentrichlorid entsteht beim Zusammentreffen der beiden Elemente. Wird Arsen in gepulvertem Zustand in trocknes Chlorgas, welches sich in einer Flasche befindet, eingestreut, so entzündet es sich von selbst unter Bildung dicker, weisser Dämpfe von Arsentrichlorid.

Um es in grösseren Mengen darzustellen, erwärmt man grob gepulvertes Arsen in einer Retorte und leitet durch deren Tubulus trocknes Chlorgas ein. In der abgekühlten Vorlage verdichtet sich Arsentrichlorid, welches zur Entfernung des in ihm aufgelösten freien Chlors über Arsenpulver zu rectificiren ist. Auch durch Schütteln mit Quecksilber, Abgiessen vom gebildeten Niederschlag und Destilliren ist das Arsentrichlorid rein zu erhalten.

Auch durch Destillation eines Gemenges aus Arsenigsäure-Anhydrid, Kochsalz und conc. Schwefelsäure kann es erhalten werden; die Reaction findet dann statt nach der Gleichung: $As_2O_3 + 6NaCl + 6H_2SO_4 = 2AsCl_3 + 3H_2O + 6NaHSO_4$. Arsenchlorür bildet sich ferner beim Zusammentreffen von Arsentrioxyd mit Chlorwasserstoffgas, oder wenn seine Lösung in concentrirter Salzsäure mit concentrirter Schwefelsäure vermischt wird. Es scheidet sich im letzteren Fall das Arsenchlorid als über der Säure schwimmende Flüssigkeitsschicht ab. — Kocht man Arsenik mit Salzsäure oder salzsäurehaltigen Flüssigkeiten, so verflüchtigt sich Arsentrichlörid mit den Wasserdämpfen.

Das Arsentrichlorid ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche an feuchter Luft raucht, bei 132° siedet und ein spec. Gew. von 2·05 besitzt. Es ist sehr giftig und löst sich in Wasser zu einer salzsauren Arseniklösung, indem es sich mit jenem zersetzt nach der Gleichung: $AsCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3AsO_3$. Arsentrichlorid löst Schwefel und Phosphor, mischt sich mit wenig Wasser, mit Alkohol oder Aether; mit viel Wasser zersetzt es sich, besonders beim Erwärmen unter Ausscheidung krystallisirten Arsentrioxyds. Mit Ammoniak erzeugt das Arsenchlorid einen weissen, festen Körper, dessen Zusammensetzung Rose (Pogg. 52, pag. 62) durch die Formel $2AsCl_3 + 7NH_3$ darstellte.

Chlor und Bor.

Man kennt nur eine Verbindung des Bors mit Chlor, das Bortrichlorid, BCl_3.

Dasselbe bildet sich beim Ueberleiten von trocknem Chlorgas über amorphes Bor, welches in einer Röhre erhitzt wird; das Borchlorid entweicht dann als farbloser Dampf.

Auch durch Erhitzen eines innigen Gemenges aus Borsäure-Anhydrid und Kohle zu starkem Glühen in einer von trocknem Chlor durchströmten Porzellanröhre kann Chlorbor erhalten werden. Der Prozess verläuft nach der Gleichung: $B_2O_3 + 6Cl + 3C = 2BCl_3 + 3CO$. Das entweichende Gasgemenge wird durch eine von Kältemischung umgebene Vorlage geleitet, in welcher sich das Borchlorid, mit Chlor verunreinigt als stark rauchende Flüssigkeit ansammelt.

Durch Rectification wird dieselbe gereinigt und siedet dann bei + 18·23°. Das specifische Gewicht des Chlorbors ist 1·35 (Regnault, Jahresber. 1863, pag. 70).

Mit wenig Wasser bildet Bortrichlorid wie es scheint ein festes Hydrat, durch mehr Wasser zersetzt es sich aber zu Borsäure und Chlorwasserstoff: $BCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3BO_3$. Nach Gustavson (Zeitschr. f. Ch. [2] 6, pag. 651) bildet sich Chlorbor, wenn Bortrioxyd mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentachlorid in zugeschmolzener Röhre 3—4 Tage lang auf 150° erhitzt wird. Nach starkem Abkühlen der Röhre wird dieselbe geöffnet und das Borchlorid abdestillirt.

Chlor und Brom.

Chlor und Brom vereinigen sich selbst bei — 90° miteinander (Donny und Maresku). Zur Darstellung des Chlorbroms leitet man Chlorgas durch Brom und verdichtet den sich entwickelnden Dampf in einer durch Kältemischung stark abgekühlten Vorlage. Nur wenn stark gekühlt wird, entweicht das Produkt der Formel $BrCl$, sonst enthält es weniger Chlor (Bornemann, Ann. Chem. 189, pag. 183).

Chlorbrom bildet eine rothgelbe, nur unter + 10° stabile, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche dunkelgelbe, widrig riechende und die Augen zu Thränen reizende Dämpfe ausstösst. Mit Wasser vereinigt sich das Chlorbrom ebenso wie Chlor oder Brom zu einem festen Hydrat, $BrCl + 10\,aq$. Dasselbe bildet sich, wenn Chlorgas zu Brom geleitet wird, welches sich unter Eiswasser befindet, oder wenn man eine Mischung von Chlorbrom und Wasser unter 0° abkühlt. Das Hydrat scheidet sich in Form hellgelber Blätter oder Nadeln aus, welche erst oberhalb + 7° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

Die wässrige Lösung des Chlorbroms gefriert erst unter — 20° zu einer gleichförmigen Masse. Die Lösung besitzt die bleichende Wirkung des Chlorwassers, unterscheidet sich von ihm aber wesentlich durch die braunrothe, von freiem Brom herrührende Färbung, welche es annimmt, wenn man ihr Phosphor, Schwefel, Zink, schweflige Säure oder Ammoniak zufügt. Diese Substanzen entziehen dem gelösten Chlorbrom das Chlor und setzen Brom in Freiheit (SCHÖNBEIN, J. pr. 88, pag. 483).

Mit Alkalilauge bildet Chlorbromlösung Chlormetall und bromsaures Salz (BALARD). Ammoniak liefert Stickgas, Bromammonium und Chlorstickstoff (LÖWIG).

HEUMANN.

Chloral *), Trichloracetaldehyd, $C_2HCl_3O = CCl_3 - C{}^{H}_{O}$, wurde zuerst von

*) 1) LIEBIG, Ann. 1, pag. 189. 2) DUMAS, Ann. chim. 56, pag. 123. 3) LIEBIG, Ann. 34. pag. 44. 4) REGNAULT, Ann. chim. [2] 71, pag. 422. 5) WURTZ, Ann. chim. [3] 49, pag. 58. 6) PINNER, Ber. 4, pag. 256. 7) LIEBEN, Ber. 3, pag. 910. 8) JACOBSEN, NEUMEISTER, Ber. 15, pag. 600. 9) WURTZ, VOGT, Compt. rend. 74, pag. 777. 10) STÄDELER, Ann. 61, pag. 101. 11) PATERNO, Ann. 150, pag. 253. 12) KEKULÉ, Ann. 119, pag. 188. 13) PERSONNE, Ann. 157, pag. 113. 14) STÄDELER, Ann. 106, pag. 253. 15) KOLBE, Ann. 54, pag. 183. 16) RATHKE, Ann. 161, pag. 154. 17) R. SCHIFF, Ber. 10, pag. 167. 18) PINNER, FUCHS, Ber. 10, pag. 1068. 19) A. W. HOFMANN, Ber. 5, pag. 247. 20) MEYER, DALK, Ann. 171, pag. 76. 21) OGLIALORO, Ber. 7, pag. 1461. 22) PATERNO, Ann. 151, pag. 117. 23) PATERNO, OGLIALORO, Ber. 7, pag. 81. 24) GRABOWSKI, Ber. 6, pag. 225 u. 1070. 25) BAEYER, Ber. 5, pag. 1098. 26) MAZZARA, Ber. 16, pag. 1880. 27) RHOUSSOPOULOS, Ber. 16, pag. 881. 28) ERLENMEYER, Lehrb. d. org. Chem., pag. 386. 29) BAEYER, Ber. 3, pag. 63. 30) V. MEYER, Ber. 3, pag. 445. 31) SCHIFF, Ber. 10, pag. 427. 32) KRÄMER, Ber. 3, pag. 257. 33) LIEBREICH, Ber. 2, pag. 269. 34) LIEBREICH, Das Chloralhydrat, ein neues Hypnoticum und Anaesthetikum, Berlin. 35) RAJEWSKY, Centralblatt f. med. Wissenschaft 1870, pag. 227. 36) TOMASCEWICZ, PFLÜGER's Archiv f. Physiologie 9, pag. 35. 37) v. MERING, Ber. 15, pag. 1019. 38) PERSONNE, Jahresber. 1873, pag. 1419; 1874, pag. 507. 59) JACOBSEN, Jahresber. 1872, pag. 441, 1008. 40) LIEBREICH, Ber. 2, pag. 673. 41) V. MEYER, HAFFTER, Ber. 6, pag. 600. 42) AMATO, Jahresber. 1875, pag. 473. 43) CAMPISI, Ber. 8, pag. 1359. 44) LANDOLPH, Ber. 10, pag. 1314. 45) WALLACH, Ber. 5, pag. 255. 46) SCHIFF, TASSARINI, Ber. 10, pag. 1787. 47) HÜBNER, Ber. 6, pag. 109 48) HEPP, Ber. 10, pag. 1651. 49) JACOBSEN, Ann. 157, pag. 243. 50) BISCHOFF, Ber. 7, pag. 631. 51) NENCKI, SCHÄFFER, Ber. 12, pag. 273. 52) RIZZA, Ber. 15, pag. 358, 948. 53) ORÉ, Ber. 5, pag. 586, 648, 825. 54) MARTIUS, MENDELSOHN, Ber. 3, pag. 445. 55) JACOBSEN, Ann. 157, pag. 243. 56) HENRY, Belg. Acad. [2] 37, pag. 494. 57) HENRY, Ber. 4, pag. 101. 58) HENRY, Ber. 7, pag. 763. 59) HÜBNER, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 345. 60) HAGEMANN, Ber. 5, pag. 154. 61) WYSS, Ber. 7, pag. 211. 62) MICHAEL, Ber. 9, pag. 1267. 63) PINNER, BISCHOFF, Ann. 179, pag. 77. 64) CECH, Ber. 9, pag. 1020. 65) WALLACH, Ann. 173, pag. 297. 66) BISCHOFF, Ber. 5, pag. 86. 67) WALLACH, Ber. 8, pag. 1327. 68) CECH, Ber. 9, pag. 1255. 69) CECH, Ber. 10, pag. 880. 70) V. MEYER, Ber. 15, pag. 1325. 71) GARZAROLLI-THURNLACKH, Ann. 210, pag. 63. 72) WALLACH, HEYMER, Ber. 9, pag. 545. 73) KEKULÉ, Ann. 105, pag. 293. 74) GRABOWSKI, Ber. 8, pag. 1433. 75) WALLACH, Ann. 193,

LIEBIG als Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkokol erhalten (1):

$$CH_3-CH_2OH+4Cl_2=CCl_3-CHO+5HCl,$$

und wird auch jetzt noch nach derselben, nur unwesentlich modificirten Methode im Grossen gewonnen:

Man leitet, anfangs unter Abkühlen, dann unter Erwärmen bis schliesslich auf 60°, Chlor solange in absoluten Alkohol ein, bis ersteres nicht mehr aufgenommen wird; hierbei hat sich sogen. Chloralalkoholat, $CCl_3-C{H \atop O}+C_2H_5OH$ (s. Art. Chlor) gebildet. Durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure scheidet man das Chloral ab, welches nach dem Trocknen über kohlensaurem Kalk durch Destillation gereinigt wird. Das fabrikmässig dargestellte Chloral wird fast ausschliesslich in das als Hypnoticum geschätzte Chloralhydrat, $CCl_3-CHO+H_2O$, (s. Art. Chlor) verwandelt. Das freie Chloral isolirt man aus dem käuflichen Chloralhydrat genau so, wie es oben beim Chloralalkohol angegeben.

Die Bildung des Chlorals aus Alkohol erfolgt in verschiedenen Phasen; nach der als irrig erkannten Ansicht von DUMAS (2) sollte es aus zunächst gebildetem Essigäther entstehen. Näher der Wahrheit kam LIEBIG (3) und mit ihm REGNAULT (4), welche annahmen, das Chlor erzeuge zunächst Aldehyd und aus diesem durch Substitution Trichloraldehyd = Chloral; in der That erhielt REGNAULT, entsprechend der ersten Phase des Processes, unter Umständen Aldehyd; aber weder ihm noch WURTZ (5) gelang es, den Aldehyd unter denselben Bedingungen weiterhin in Chloral zu verwandeln; denn die hierbei gebildete Salzsäure erzeugte sofort Condensationsprodukte desselben (Butylchloral), und nur dann Chloral, wenn man sie, z. B. durch Zusatz von kohlensaurem Kalk, im Augenblicke ihres Entstehens neutralisirte (6).

Erst nach der Entdeckung der Acetale, ihrer Bildung aus Aldehyden und Alkoholen und ihrer umgekehrt verlaufenden Spaltung durch Säuren (11), sowie durch den Nachweis, dass solche chlorirte Acetale bei der Darstellung des Chloral nebenbei entstehen, konnte die zweite Phase dieses Processes richtig erklärt werden: der zuerst gebildete Aldehyd verbindet sich mit unverändertem Alkohol zu Acetal, dieses wird successive chlorirt und zerfällt im Augenblicke des Ueberganges von Dichloracetal zu Trichloracetal durch die hierbei entstandene Salzsäure in Chloralalkoholat und Chloräthyl (7) (8):

$$\text{I.}\quad CH_3\cdot CH_2\cdot OH+Cl_2=CH_3\cdot CHO+2HCl$$

$$\text{II.}\quad CH_3\cdot CHO+2C_2H_5OH=CH_3\cdot CH(OC_2H_5)_2+H_2O.$$

$$\text{III.}\quad CH_3\cdot CH(OC_2H_5)_2+2Cl_2=CHCl_2\cdot CH(OC_2H_5)_2+2HCl.$$

$$\text{IV.}\quad CHCl_2\cdot CH(OC_2H_5)_2+Cl_2[=CCl_3\cdot CH(OC_2H_5)_2+HCl]$$

$$=CCl_3\cdot CH{OH \atop OC_2}H_5+C_2H_5Cl.$$

Nach einer anderen Auffassung (8) soll der Aldehyd zuerst durch den Alkohol und die Salzsäure in Monochloräther und hierauf durch das Chlor in Tetrachloräther übergehen, um sodann, wie es bei letzterem thatsächlich auch beobachtet worden ist, durch Alkohol in Salzsäure und Trichloracetal, durch Wasser in Chloral und Chloraethyl zu zerfallen.

Chloral entsteht auch durch Chlorirung verschiedener Kohlehydrate, bes. von Stärke und Zucker (10).

---

pag. 1. 76) WALLACH, Ber. 8, pag. 1580. 77) NENCKI, Journ. pr. Chem. [2] 7, pag. 239. 78) KLIMENKO, Ber. 9, pag. 968. 79) KLIMENKO, J. pr. Chem. [2] 13, pag. 98. 80) WALLACH, Ber. 9, pag. 1214. 81) PINNER, KLEIN, Ber. 9, pag. 10. 82) HEPP, SPIESS, Ber. 9, pag. 1425.

Das Chloral ist eine bei 97·2 siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·5488 bei 0°, von süsslichem und zugleich scharf stechendem Geruch; es löst sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Leichtigkeit. Durch wässrige Alkalien wird es in Chloroform und ameisensaures Salz gespalten: (1) s. Chloroform,

$$CCl_3\cdot CHO + HOK = CCl_3H + HCOOK.$$

Durch alkoholisches Kali entsteht Ameisenäther (12), durch Zink und Salzsäure Aldehyd (13). Das Chloral ist der Aldehyd der Trichloressigsäure und zeigt als solcher fast alle typischen Reaktionen dieser Körper. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen (14), wird von rauchender Salpetersäure zu Trichloressigsäure oxydirt (15) und verbindet sich nicht nur mit Alkalidisulfiten, sondern auch mit den neutralen Sulfiten (16). In nicht absolut reinem Zustande polymerisirt es sich freiwillig langsam, rasch beim Vermischen mit 6 Thln. Schwefelsäure zu Metachloral ($CCl_3 - CHO$)x, einem amorphen, in Wasser unlöslichen Körper, der durch Destillation wieder in gewöhnliches Chloral übergeht und sich auch den meisten Reagentien gegenüber wie solches verhält (1) (15). Ein Gemenge von verschiedenen Polymeren entsteht unter lebhafter Erhitzung beim Contakt von Chloral mit wasserfreiem Trimethylamin (20) und auch mit Fluorbor (44)

Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Chloral nicht ein; Brom bildet bei 120° das Bromid der Trichloressigsäure, $CCl_3\cdot COBr$, neben Zersetzungsprodukten desselben (21). Phosphorpentachlorid erzeugt Pentachloräthan, C_2HCl_5 (22), Phosphorpentasulfid Trichloräthylen, C_2HCl_3 (23), rauchende Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd in der Kälte krystallisirende Körper von complicirter Zusammensetzung, welche als Verbindungen mehrerer Moleküle Chloral mit Pyroschwefelsäure betrachtet werden können (24). Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren Derivaten und Phenolen condensirt es sich nach Art der Aldehyde durch concentrirte Schwefelsäure (25), mit Chinin giebt es ein bei 149° schmelzendes Additionsprodukt, auch mit Phenolen entstehen ähnliche Verbindungen (26), mit Chinolin ein Körper von der Zusammensetzung $CCl_3\cdot CHO\cdot C_9H_7N\cdot H_2O$ (27) und mit Cyanamid eine Verbindung $(CN_2H_2 + CCl_3\cdot CHO)_2$ (31). Verhalten des Chlorals gegen Jodkalium und Jodsäure (42), gegen übermangansaures Kali (43), gegen salpetrige Säure (45), gegen Rhodanammonium (51). Mit Hydroxylamin liefert es eine Isonitrosoverbindung (70), durch Cyankalium wird es in Dichloressigsäure verwandelt (s. diese); bei der Behandlung zweier Mol. Chloral mit fünf Mol. Zinkmethyl entsteht Dimethylisopropylcarbinol (52); lässt man dagegen Zinkäthyl und Chloral in äquivalenten Mengen in ätherischer Lösung aufeinander wirken und zersetzt den so erhaltenen Krystallbrei mit Wasser, so resultirt

Trichloräthylalkohol, $CCl_3\cdot CH_2OH$; blättrige Krystalle, bei 17·8° schmelzend, bei 151° siedend, in Wasser wenig löslich (71). Das Acetat, $CCl_3\cdot CH_2\cdot O\cdot COCH_3$, siedet unter geringer Zersetzung bei 167°. Durch rauchende Salpetersäure entsteht aus dem Alkohol Trichloressigsäure, durch Kalilauge, in Folge einer verwickelten Reaktion,

Trichloräthylglycolsäure, $(CCl_3\cdot CH_2)O\cdot CH_2COOH$, vom Schmelzpunkt 69·5°.

$(C_4H_4Cl_3O_3)_2Ca + 3H_2O$, Nadeln. $C_4H_4Cl_3O_3\cdot Ag$, zersetzlich (71).

Trichlorisobutylalkohol, $CCl_3\cdot CH{}^{CH_3}_{CH_2OH}O$, Schmp. 49°, Siedep. 150—160°, entsteht ähnlich dem Trichloräthylalkohol, aus Chloral und Zinkmethylen.

Additionsprodukte des Chlorals.

Leitet man Ammoniak in Chloral, am besten in Lösung von Chloroform, so entsteht das dem Aldehydammoniak entsprechende

Chloralammoniak, $CCl_3\cdot CHO + NH_3$ oder $CCl_3\cdot CH{}^{OH}_{NH_2}$ (17); bei

62—64° schmelzende Nädelchen, welche durch Wasser in ameisensaures Ammon und Chloroform, beim Erhitzen z. Th. in Formamid und Chloroform zerfallen (17), beim Kochen mit essigsaurem Ammon in Choralimid, $CCl_3 \cdot CH \cdot NH$ (18), und durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in Chloralacetamid, $CCl_3 \cdot CH{}^{OH}_{NH(C_2H_3O)}$ (17), übergehen. Letzteres schmilzt bei 156°, entsteht auch direkt aus Chloral und Acetamid (45) und spaltet sich beim Destilliren in letztere beiden Componenten (45).

Chloraldiacetamid (Acetylchloralacetamid), $CCl_3 \cdot CH{}^{O(C_2H_3O)}_{NH(C_2H_3O)}$, entsteht aus vorigem durch Acetylchlorid bei 120° und wird schon durch warmes Wasser, entsprechend obiger Formel, in Chloralacetamid zurückverwandelt (17).

Chloralammoniak verbindet sich auch mit Furfurol und Benzaldehyd zu krystallisirenden Körpern (17).

Dem Chloralammoniak analoge Verbindungen liefern die primären Amine der Fettreihe, z. B. Aethylamin (19); die der aromatischen Reihe geben dagegen unter Austritt von Wasser basische Körper (vergl. A, pag. 643). Mit Acetonitril wird Trichloräthylidendiacetamid, $CCl_3 \cdot CH[NH(C_2H_3O)]_2$, erhalten (47, 48), welches beim Erhitzen ohne vorheriges Schmelzen sublimirt; mit Harnstoff in wässriger Lösung entsteht Chloralharnstoff, $CCl_3 \cdot CHO + CO(NH_2)_2$ (49), vom Schmp. 150°, bei Gegenwart von überschüssigem Chloral die unlösliche Verbindung $2CCl_3 \cdot CHO + CO(NH_2)_2$, Schmp. 190°; beide werden nicht durch Säuren, wohl aber durch Alkalien zersetzt.

Chloralurethan, $CCl_3 \cdot CH{}^{OH}_{NH(CO_2C_2H_5)}$, scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloral mit Salzsäure in bei 103° schmelzenden Blättern aus (50).

Das Chloral besitzt eine viel grössere Neigung als der Acetaldehyd, sich mit Wasser und Alkoholen direkt zu beständigen Additionsprodukten zu vereinigen. Das wichtigste und interessanteste derselben ist das

Chloralhydrat, $CCl_3 \cdot CHO + H_2O$ oder $CCl_3 \cdot CH{}^{OH}_{OH}$; es bildet sich beim Vermischen von Chloral und Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung (1) und krystallisirt in bei 57° schmelzenden, monoklinen Tafeln, welche bei 97·5°, unter vollständiger Dissociation in Chloral und Wasser, sieden. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin u. s. w. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure wird es in Chloral zurückverwandelt und verhält sich auch im Uebrigen vollkommen wie dieses. Eine isomere Modification vom Schmp. 80° entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Chloral in Eisessig über Schwefelsäure (20). Ueber die Constitution des Choralhydrats s. (28—30). Seitdem Liebreich 1869 in dem Chloralhydrat ein ausgezeichnetes Anästhetikum und Hypnotikum erkannte, wird es fabrikmässig auf die beim Chloral skizzirte Weise aus dem durch Destillation gereinigten Chloral durch Vermischen mit der äquivalenten Menge Wasser dargestellt und hierauf entweder direkt in Platten ausgegossen, oder zur vollkommenen Reinigung aus den bei der Fabrikation entstehenden Nebenprodukten (Aethylen- und Aethylidenchlorid u. s. w. (32) oder aus Chloroform umkrystallisirt.

Die zuerst am Chloroform beobachtete Wirkung auf den Organismus, erst Schlaf und dann Bewusstlosigkeit zu erzeugen, brachte Liebreich (33) (34) auf die Vermuthung, dass das Chloral, durch die alkalischen Säfte des Organismus in Ameisensäure und Chloroform gespalten werden und daher eben so wie dieses, wenn nicht noch günstiger, weil sicherer, wirken könne. Obwohl nun seine Versuche diese Voraussetzungen glänzend zu bestätigen schienen, so ist doch durch neuere, genaue Untersuchungen (35, 36) die Abwesenheit von Chloroform, wohl aber die

Anwesenheit von etwas unverändertem Chloral im Harn chloralisirter Individuen constatirt worden; ebenso spricht auch die Thatsache, dass durch Blut ausserhalb des Organismus das Chloral nur spurenweise in Chloroform verwandelt wird, gegen diese Erklärung, und es kann hiernach nur behauptet werden, dass das Chloral, wie viele andere chlorirte Fettkörper, schon an sich die betr. charakteristische Wirkung ausübe. Die Hauptmenge des genossenen Chloralhydrats geht in den Harn über als

Urochloralsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$ (37), welche aus diesem nach dem Eindampfen durch Aether-Alkohol extrahirt und durch Ueberführung in das Kalisalz gereinigt wird. Krystallwarzen, sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Linksdrehend, reducirend wirkend, einbasisch. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich. Die Säure zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Trichloräthylalkohol und Glycuronsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = CCl_3 \cdot CH_2OH + C_6H_{10}O_7$.

Das Chloralhydrat wirkt auch antiseptisch, indem es mit den Eiweisskörpern nichtfaulende Verbindungen bildet (38) (39). Ueber die Eigenschaften des zu medicinischen Zwecken zu verwendenden Chloralhydrats vergl. Pharmacopoea Germanica. Als Antidot gegen das Anästhetikum Chloral soll das Paralyticum Strychnin wirken (40, 53). Zur quantitativen Bestimmung des Chloralhydrats wird die zu untersuchende Substanz, welche keine freie Säure enthalten darf, mit einem gemessenen Volum Normalnatronlauge geschüttelt. Hierdurch wird die einem Aequivalent Chloral entsprechende Menge Alkali als ameisensaures Salz gebunden, und man ermittelt die Menge desselben durch Zurücktitriren des unverändert gebliebenen Alkalis mit Normalsalzsäure (41).

Ganz analog wie mit Wasser verbindet sich Chloral direkt mit den ein- und mehrwerthigen Alkoholen der Fettreihe, nicht aber mit aromatischen Alkoholen zu den Chloralalkoholaten (58), $CCl_3 \cdot CHO + R \cdot - OH = CCl_3 \cdot CH^{OH}_{OR}$, welche, wie das Chloralhydrat, im Dampfzustande und durch concentrirte Schwefelsäure in ihre Componenten zerfallen.

Chloral-Methylalkoholat, $CCl_3 \cdot CO^{OH}_{OCH_3}$ (54); Schmp. 50°, Siedep. 98°, nach (55) 106°.

Chloral-Aethylalkoholat, $CCl_3 \cdot CH^{OH}_{OC_2H_5}$, bildet sich ausser durch direkte Vereinigung der Componenten auch als Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol (8) und aus Aldehydalkoholat und Chloral (56).

Weisse Prismen, in Wasser langsam, aber reichlich löslich; Schmp. 46°, Siedep. 115°. Geht durch PCl_5 über in Chloral-Chloräthyl, $CCl_3 \cdot CHCl \cdot OC_2H_5$ = Tetrachloräther (57), durch Acetylchlorid in sogen. Chloral-Essigäther, $CCl_3 \cdot CH^{OC_2H_5}_{OCOCH_3}$ (20), eine bei 198° siedende Flüssigkeit.

Chloral-Isoamylalkoholat, $CCl_3 \cdot CH^{OH}_{OC_5H_{11}}$, Schmp. 56°, Siedep. 145—147°.

Chloral-Cetylalkoholat, $CCl_3 \cdot CH^{OH}_{OC_{16}H_{33}}$; Nädelchen (55).

Chloral-Allylalkoholat, $CCl_3 \cdot CH^{OH}_{OC_3H_5}$, Schmp. 20·5°, Siedep. 116° (21); verbindet sich mit Brom und giebt mit PCl_5 die Verbindung $CCl_3 \cdot CH^{Cl}_{OC_3}H_5$. Ueber die Verbindungen des Chlorals mit Glycol, Monochlorhydrin, Milchsäure und Weinsäureäther (58).

Chloralacetat, $CCl_3 \cdot CH(OCOCH_3)_2$, aus Chloral und Essigsäure-Anhydrid bei 150° entstehend (20), ist flüssig, unlöslich in Wasser und siedet bei 222°.

Das sogen. Chloral-Chloracetyl, $CCl_3 \cdot CH^{Cl}_{OCOCH_3}$, ist identisch mit vierfach

chlorirtem Essigäther (s. diesen) (59), Chloraläthylat, $CCl_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (s. sub A 198). mit Trichloracetal.

Das sogen. Chloralsulfhydrat, $2CCl_3 \cdot CHO + H_2S$ oder $[CCl_3 \cdot CH(OH)]_2S$., entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in ätherische (60) oder wässrige (61) Lösung von Chloral; Schuppen oder Rhomboeder, nicht in Wasser, schwer in Chloroform, leicht in Alkohol und Aether löslich. Schmilzt bei 128° unter Zersetzung; das Acetylderivat, $(CCl_3 \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_3O)_2S$, schmilzt bei 78°.

Durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloralhydrat entsteht unter Abscheidung von Schwefel die bei 97° schmelzende Verbindung $C_4H_7Cl_3O_2S = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot CH(OH).CH_3$ (63).

Chloralmercaptan, $CCl_3 \cdot CH^{OH}_{SC_2H_5}$, wird wie Chloralalkoholat dargestellt (54).

Additionsprodukte von Chloral und Cyanverbindungen sind mehrere bekannt; wie alle Aldehyde vereinigt sich das Chloral mit starker Blausäure beim Erwärmen, unter Bildung von

Chloral-Cyanhydrin (Blausäure-Chloral), $CCl_3 \cdot CH^{OH}_{CN}$ (63). Dasselbe wird von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 61°, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 215—220° (18), wird durch Alkalien in Chloroform, Ameisensäure und Blausäure gespalten, dagegen durch concentrirte Salzsäure als Nitril der Trichlormilchsäure in letztere übergeführt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetverbindung, $CCl_3 \cdot CH^{OC_2H_3O}_{CN}$, vom Schmp. 31° und Siedep. 208° (18).

Ein Körper der Formel $3CCl_3 \cdot CHO + CNH$ bildet sich beim Vermischen der concentrirten Lösung von Chloralhydrat mit wenig Cyankaliumlösung (64). Andere Darstellung (65). Schmelzpunkt 123°. Unlöslich in Wasser. Verhalten des Chloralcyanhydrins gegen Harnstoff (18). Aus den letzterwähnten drei Körpern werden, ähnlich wie aus Chloral und Cyankalium, leicht Derivate der Dichloressigsäure erhalten (18).

Cyansäure-Chloral, $2(CCl_3 \cdot CHO) + CONH$, erhält man beim Einleiten von Cyansäuredampf in Chloral als feste Masse, die durch Auskochen mit Salzsäure körnig wird und dann aus Aether in bei 167—170° schmelzenden, bei 200° sich vollkommen zersetzenden Prismen krystallisirt (66).

Beim Vermischen der Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumcyanat entwickelt sich CO_2, und es fallen sehr schwer lösliche Krystallflitter von der Zusammensetzung $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ nieder (67), welche sich unverändert in Alkalien lösen, aber beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in einen anderen Körper, $C_4H_3Cl_2NO_4$, vom Schmp. 154° übergehen (68).

Blausäure-Cyansäure-Chloral (Chloralcyanidcyanat), $C_4H_3Cl_3N_2O_2 = CCl_3CHO + CNH + CNOH$, scheidet sich beim Behandeln von Chloralcyanhydrin oder bequemer einer verdünnten Lösung von Chloralhydrat in Cyankalium mit Kaliumcyanat in schwer löslichen Nadeln aus, die bei 80° schmelzen und bei 100° sublimiren (68).

Giebt mit überschüssigem Cyankalium den oben erwähnten Körper $C_4H_2Cl_2N_2O_2$, mit Aethylamin die Verbindung $C_4H_5Cl_2NO$, vom Schmp. 45° (69), mit Anilin Dichloracetanilid (18), (69), welches auch aus Chloralacetylcyanid und Anilin gebildet wird.

Bromal, Tribromaldehyd, s. Aldehyd; A, pag. 197.

Bromochloral, $CBrCl_2 \cdot CHO$, entsteht, ganz analog der Chloralbildung aus Chlor und Alkohol (s. pag. 3), bei der Einwirkung von Brom auf Dichloracetal zunächst als Alkoholat (8):

$$CHCl_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + Br_2 = CBrCl_2 \cdot CH^{OC_2H_5}_{OH} + C_2H_5Br.$$

Aus diesem wird das freie Bromochloral durch conc. Schwefelsäure isolirt. Flüssigkeit vom Siedep. 126° und spec. Gew. 1·9176 bei 15°. Polymerisirt sich durch wenig conc. Schwefelsäure

zu einer porcellanartigen Masse, die bei 260⁰ wieder in Bromochloral übergeht. Mit Wasser resp. Alkohol liefert es

Bromochloralhydrat, $CBrCl_2 \cdot CH(OH)_2$. Schmp. 51⁰ und

Bromochloralalkoholat, $CBrCl_2 \cdot CH{}^{OH}_{OC_2H_5}$, Schmp. 43⁰.

Chlorobromal, $CClBr_2 \cdot CHO$, aus Monochloracetal und Brom dargestellt (8), siedet bei 148—149⁰; spec. Gew. 2·2793 bei 15⁰; wird durch Schwefelsäure nicht polymerisirt.

Chlorobromalhydrat, $CClBr_2 \cdot CH(OH)_2$, Schmp. 51--52⁰.

Chlorobromalalkoholat, $CClBr_2 \cdot CH{}^{OH}_{OC_2H_5}$, Schmp. 46⁰.

Chloralide. Beim Erhitzen von Chloral, Bromal, Chlorobromal und Butylchloral mit solchen Oxysäuren, in welchen das mit COOH verbundene Kohlenstoffatom ein alkoholisches Hydroxyl trägt, entstehen unter Abscheidung von Wasser ätherartige Verbindungen beider Componenten, welche allgemein als Choralide resp. Bromalide bezeichnet werden. Dieselben bilden sich auch direkt aus benannten Aldehyden beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (s. unter Chloralid), krystallisiren, sind in Wasser unlöslich und destilliren vollkommen unzersetzt. Andere Aldehyde sowie andere Oxysäuren vermögen nicht in diesem Sinne zu reagiren.

Das Chloralid κατ' ἐξοχήν, $C_5H_2Cl_6O_3$, Trichlormilchsäure-Trichloräthylidenester, $CCl_3 \cdot CH{<}^{COO}_{O}{>}CH \cdot CCl_3$, entsteht aus Trichlormilchsäure und Chloral bei 160° (72), bildet sich aber auch direkt aus Chloral beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (10, 73, 74, 75); bei diesem Process wird wohl zuerst 1 Mol. Chloral in Ameisensäure und Chloroform und letzteres weiter im Sinne der Gleichung:

$$CHCl_3 + 2SO_3 = CO + HCl + S_2O_5Cl_2$$

gespalten. Die Ameisensäure tritt mit einem zweiten Mol. Chloral zu Trichlorlaktid zusammen:

$$CCl_3 \cdot CHO + HCOOH = CCl_3 \cdot CH{}^{O}_{CO}{>}O + H_2O,$$

und dieses mit einem dritten Mol. zu Chloralid:

$$CCl_3 \cdot CH{}^{O}_{CO}{>}O + CHO \cdot CCl_3 = CCl_3 \cdot CH{}^{O}_{COO}{>}CH \cdot CCl_3 \text{ (76).}$$

Weisse, monokline Prismen, Schmp. 114—115°, Siedep. 272—273°, zerfällt beim Kochen mit Kali in Chloroform und Ameisensäure, beim Erhitzen mit Alkohol auf 150° in Chloralalkoholat und Trichlormilchsäureäther, bei der Reduction mit Zink und Salzsäure in Dichlorakrylsäure und Aldehyd.

Bromalid, $C_5H_2Br_6O_3$, ist vorigem bezüglich seiner Entstehung und seinen Eigenschaften vollkommen analog (75).

Durch Erhitzen der betr. Oxysäuren mit Chloral resp. Bromal sind noch dargestellt worden:

Bromochloralid, $C_5H_2Cl_4Br_2O_3$, aus Bromochloral (8), schmilzt bei 122⁰.

Milchsäure-Trichloräthylidenester, $CH_3 \cdot CH{}^{O}_{COO}{>}CH \cdot CCl_3$. Schmp. 45⁰. Siedep. 222—224⁰. Einfachere Darstellung (77).

Milchsäure-Tribromäthylidenester, $CH_3 \cdot CH{}^{O}_{COO}{>}CH \cdot CBr_3$. Schmp. 95—97⁰ (78); bildet sich auch durch Bromirung von Milchsäure (79).

Trichlormilchsäure-Tribromäthylidenester, $CCl_3 \cdot CH{}^{O}_{COO}{>}CH \cdot CBr_3$. Schmelzpunkt 150⁰.

Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenester, $CBr_3{-}CH{}^{O}_{COO}{>}CH \cdot CCl_3$ Schmp. 132—135⁰ (75).

Glycolsäure-Chloralid, $CH_2{}^{O}_{COO}{>}CH \cdot CCl_3$, Schmp. 42⁰.

Mandelsäure-Chloralid, $C_6H_5 \cdot CH{}^{O}_{COO}{>}CH \cdot CCl_3$. Schmp. 59⁰.

Weinsäure-Chloralid, $\begin{array}{l} CH{}^{COO}_{O} > CH \cdot CCl_3 \\ | \\ CH{}^{O}_{COO} > CH \cdot CCl_3 \end{array}$. Schmp. 122—124°.

Aepfelsäure-Chloralid, $\begin{array}{l} CH{}^{COO}_{O} > CH \cdot CCl_3 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$. Schmp. 139° (75); verhält sich wie eine Säure. Giebt mit PCl_5 ein Chlorid und dieses durch Alkohole Ester. Der Methylester schmilzt bei 85°, der Aethylester bei 46°.

Salicylsäure-Chloralid, $C_6H_4{}^{O}_{COO} > CH \cdot CCl_3$, Schmp. 125°. Andere Chloralide (75).

A. HANTZSCH.

Register für Band II.

Druckfehlerverzeichniss.

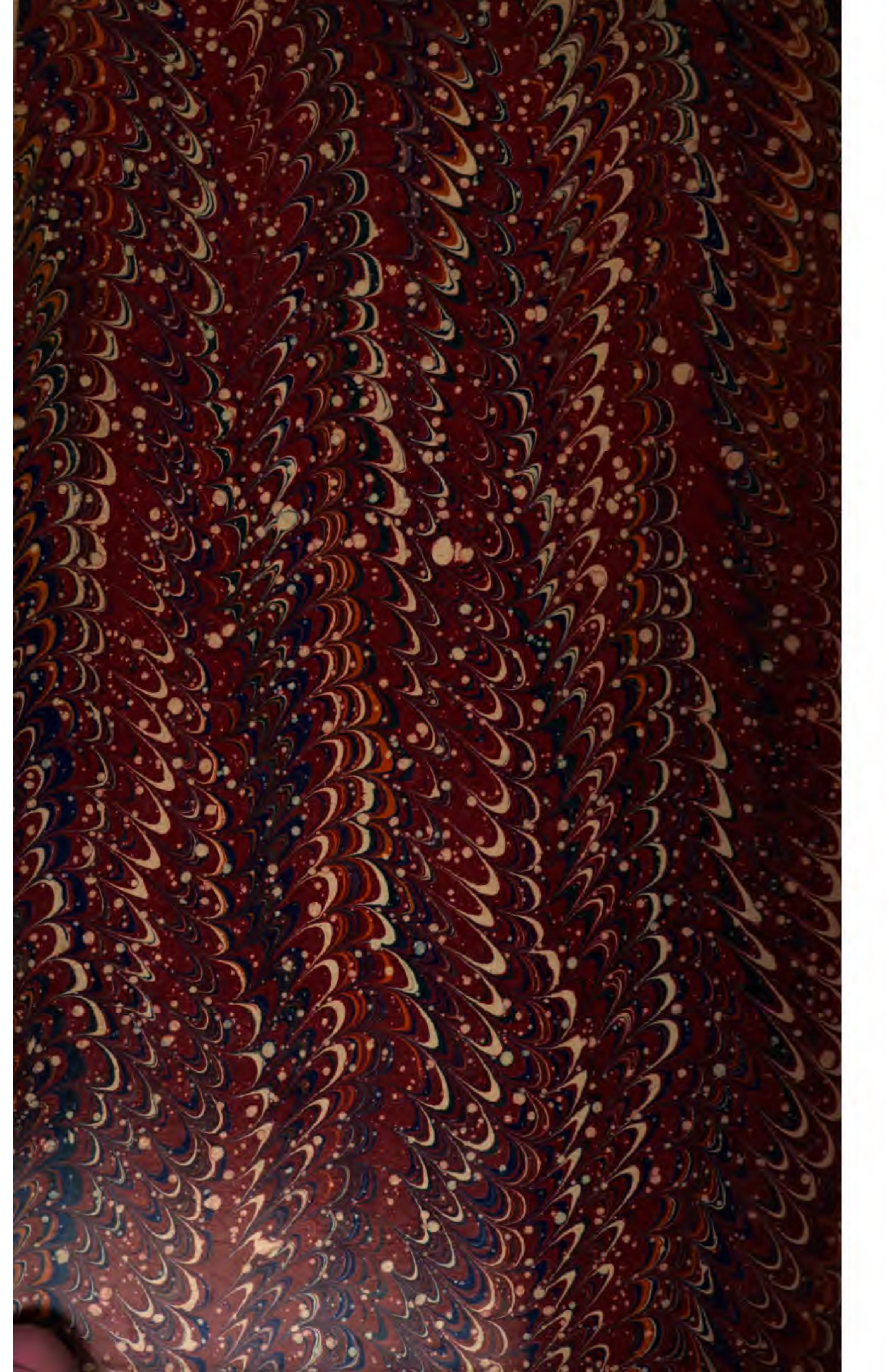
Band I.

Seite 302 Zeile 19 v. u. statt linksdrehend lies rechtsdrehend.
„ 302 „ 18 v. u. statt — 161,55 lies + 161,55.
„ 313 „ 13 v. o. statt gelang lies gelangt.
„ 387 „ 15 v. u. von *Fumariaceae* bis Seite 389 Zeile 4 v. o. muss fortfallen.
„ 488 „ 20 v. u. statt Bromhydratropasäure lies Bromhydratropasäurester.

Band II.

„ 107 „ 16 v. o. statt Telur lies Tellur.
„ 110 „ 4 v. o. statt Na = 22,95 lies Na = 22,99, statt Mg = 24 lies Mg = 23,94.
„ 240 „ 17 v. o. muss nach Zeile 18 stehen.
„ 498 „ 1 v. o. statt $10(Al_2O_3, SiO_2), 20CaO$ lies $Al_2O_3, 10SiO_2, 20CaO$.
„ 534 „ 11 v. o. statt Monatsh. f. Gh. lies Monatsh. f. Ch.

Breslau. Eduard Trewendt's Buchdruckerei (Setzerinnenschule).




3 2044 021 579 156